BAND 122 MAI 1951 HEFT 2

UNIVERSITY OF ILLINOIS LIBRARY JAN 27 '51

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT
Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik

zur Zeit vereinigt mit den
KOLLOID-BEIHEFTEN

Herausgegeben von
LOTHAR HOCK MARBURG/LAHN
F. HORST MÜLLER MARBURG/LAHN

Patentteil: **J. REITSTÖTTER,** Berlin

INHALT

Kruse, J. (Hamburg), Über den Deformationsmechanismus füllstoffbeschwerter Kautschuk-Vulkanisate (mit 27, darunter 5 farbigen Abb.) 65

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Leipzig

Lösche. A., Die Doppelbrechung von Eiweißlösungen bei (mechanischer) Rotation (mit 2 Abb.) 94

Aus dem Institut für Kolloidkunde und dem Medizin.-Biol. Laboratorium Poppenhausen a. d. Wasserkuppe

Lauer, F. J., Natrium-Ätherosole (mit 2 Abb.) . 99

Aus dem Institut für Physikalische Chemie und Kolloidchemie der Universität Köln

Wintgen, R. und G. Sinn, Zum Mechanismus der Emulsionspolymerisation. I. Teilchenzahl und Teilchengröße bei der Emulsionspolymerisation des Styrols mit Nekal. 103

Wissenschaftliche Kurzberichte

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Marburg/Lahn

Müller, F. H., Bemerkung zum mechanischen Relaxations-Spektrum kautschukelastischer Substanzen 109

Auerbach, R. (Neumünster / Holstein), Zur Theorie der Muskelkontraktion (mit 1 Abb.) 110

Tagungsberichte

Hauser, E. A. (Cambridge/U.S.A.), Bericht über die 171. Hauptversammlung des American Institute of Mining and Metallurgical Enginers. St. Louis, Miss., 19.—22. Feb. 1951, hinsichtlich kolloidinteressierender Beiträge 111

Bücherbesprechungen 113

Referate

II. Chemie und Mineralogie 116
IV. Grenzflächenforschung 117
V. Spezielle kolloide Systeme 122
VI. Hochpolymere Stoffe 123
VIII. Faden und Folienforschung 126
IX. Biologie und Physiologie. 127
X. Nahrungsmittel 128
XV. Metallforschung 128

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte werden von den Herausgebern und dem Verlag entgegengenommen. Originalbeiträge, Wissenschaftliche Kurzberichte und Tagungsberichte werden an Herrn **Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Calvinstr. 14,** Buchbesprechungen, Referate, Sammelreferate und sonstige redaktionelle Mitteilungen an Herrn **Prof. Dr. L. Hock, Krofdorf b. Gießen,** Patentberichte an Herrn **Prof. Dr. J. Reitstötter, Berlin-Steglitz, Buggestr. 10b** erbeten.

Die Manuskripte müssen gut leserlich und einseitig mit Schreibmaschine geschrieben sein. Die Herausgeber bitten die Autoren, den **Text** bei Originalarbeiten präzis und kurz abzufassen, eine Wiederholung von schon veröffentlichten Tatsachen zu vermeiden — es genügt meist in wenigen Worten an solche Tatbestände zu erinnern und die Orte zum Nachlesen zu zitieren — die Arbeit klar zu gliedern, Ergebnisse entweder in Abbildungen oder in Tabellen zu bringen, für der Vollständigkeit halber notwendige, insbesondere versuchstechnische Einzelheiten sich des Kleindrucks zu bedienen und am Schluß eine kurze Zusammenfassung des Inhaltes zu geben. **Literaturangaben** sollen bei Zeitschriften nur Autorennamen, Bezeichnung der Zeitschrift, Bandzahl, Seite und Erscheinungsjahr, bei Büchern den Titel, Erscheinungsort und Jahreszahl enthalten.

Abbildungen müssen möglichst als klischierfähige Zeichnungen beigegeben sein, wobei die **Beschriftungen** mit weichem Bleistift einzutragen sind, so daß sie vom Verlagszeichner in passender Größe und gleichmäßig in die gezeichneten Kurven und Figuren eingetragen werden können. Abbildungen müssen Legenden haben. — Ganz besonders ist auf deutlichste Schreibung der **Formeln** zu achten, evtl. mit entsprechenden Hinweisen bei besonderen Buchstabenwünschen und fremden Buchstaben, z. B. griechischen Buchstaben und Indices.

Die Innehaltung dieser Vorschriften bedingt wesentlich verminderte Korrekturzeiten und -kosten. Bei Beiträgen aus Übersee sind sie unbedingtes Erfordernis, da zur Vermeidung langer Erscheinungsfristen die Korrektur hier von einem Beauftragten gelesen werden kann. Verlag und Herausgeber behalten sich im Falle der Nichterfüllung dieser Bedingung Rücksendung des Manuskriptes zur entsprechenden Überarbeitung an den Autor vor.

Wissenschaftliche Kurzberichte, die eine rasche Sicherung der Priorität in den einschlägigen Gebieten ermöglichen, sollen möglichst einen Umfang von 1 höchstens 2 Schreibmaschinenseiten besitzen und keine oder nur ganz wenige Abbildungen enthalten.

Der Inhalt aller Originalarbeiten und Kurzmitteilungen muß wesentlich Neues bringen und bisher unveröffentlicht sein.

Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor.

Die Kosten für **nachträgliche Autorenkorrekturen** erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Es wird deshalb gebeten, nur wirklich satzfertige Manuskripte einzureichen.

Herausgeber und Verlag empfehlen im Interesse schnellster Verarbeitungsmöglichkeit der eingehenden Manuskripte die strikte Innehaltung der Mitarbeiter-Bedingungen.

Autoren von Originalarbeiten und Wissenschaftlichen Kurzberichten erhalten bis zu **75 Sonderdrucke** kostenlos, weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.

In jedem Falle wird der Eingang einer Arbeit sogleich bestätigt. Über die Annahme eines Manuskriptes zur Veröffentlichung wird dem Autor anschließend Mitteilung gemacht. Die Arbeiten gelangen im allgemeinen in der Reihenfolge des Eingangs zum Abdruck.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich mit einem Heft im Umfang von durchschnittlich 4—5 Druckbogen, 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Im Jahr erscheinen möglichst 4 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 Prozent Ermäßigung. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie direkt durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen wegen Abonnement usw. werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 2966, erbeten. Ebenso wird gebeten, Bücher zur Besprechung an den Verlag einzusenden. Schriftverkehr betreffend Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a.M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 75036 (Postscheck Frankfurt a.M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden
Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Hessische Bank Darmstadt 46626 oder Städt. Kreissparkasse Darmstadt 3169

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT
zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

Band 122 | Mai 1951 | Heft 2

Über den Deformationsmechanismus füllstoffbeschwerter Kautschuk-Vulkanisate

Von J. Kruse (Hamburg-Othmarschen)

Mit 27, darunter 5 farbigen Abbildungen

(Eingegangen am 3. November 1950)

Einleitung

Dieser Arbeit liegt der Gedanke zugrunde, durch Messung der Dehnungsdoppelbrechung bei einem füllstoffhaltigen Kautschuk-Vulkanisat, Aufschluß zu erhalten über die Beeinflussung des Deformationsvorganges durch den Füllstoff. Es kam also darauf an, experimentelle Unterlagen zu schaffen, die von deformierten Prüfkörpern gleichzeitig mechanische und optische Meßdaten liefern. Es kam ferner darauf an, die Experimente so einzurichten, daß aus den Resultaten, soweit möglich, auch Rückschlüsse auf die diesen Vorgängen zugrunde liegenden physikalischen Zusammenhänge möglich werden. Sofern man ausschließlich mechanische Meßdaten an füllstoffbeschwerten Vulkanisaten vorliegen hat, gelingt es schwerlich, den Einfluß des Füllstoffs in befriedigender Weise soweit zu isolieren, daß man seine Wirkungsweise einwandfrei erkennen kann, da sämtliche mechanischen Eigenschaften sowohl durch den Füllstoff, als auch durch den Grad der Vernetzung des Kautschuks maßgeblich beeinflußt werden, und man immer nur die gemeinsame Wirkung beider Komponenten studiert. Die Einbeziehung optischer Meßdaten ermöglicht es dagegen, den Einfluß des Kautschuks zu isolieren und damit auch die Wirkungsweise des Füllstoffs herauszuschälen. Es mag bedauerlich erscheinen, daß dieses nur an wenigen hellen Füllstoffen gelingt, die die erforderlichen optischen Eigenschaften besitzen. Es besteht jedoch die Hoffnung, auf diesem Wege zu Ergebnissen zu kommen, die einige allgemeine Rückschlüsse gestatten*).

Die Meßapparate

Für die gleichzeitige Messung von Gangunterschieden neben Belastung und Dehnung während des Zerreißversuchs an einem Kautschuk-Vulkanisat hat der Verfasser in dankenswerter Zusammenarbeit mit der Firma Ernst Leitz, Wetzlar, eine kleine Zerreißmaschine entwickelt, die an einem Polarisations-Mikroskop angebracht wird. Diese Apparatur, die in Abb. 1 dargestellt ist, gestattet bei definierten Belastungen und Dehnungen den Zerreißvorgang in allen Stadien mit allen gebräuchlichen Polarisations-Objektiven im Mikrobilde zu betrachten und zu fotografieren. Darüber hinaus gestattet diese Apparatur die Messung des Gangunterschiedes und damit, sofern die Stärke des Prüfkörpers im deformierten Zustand bekannt

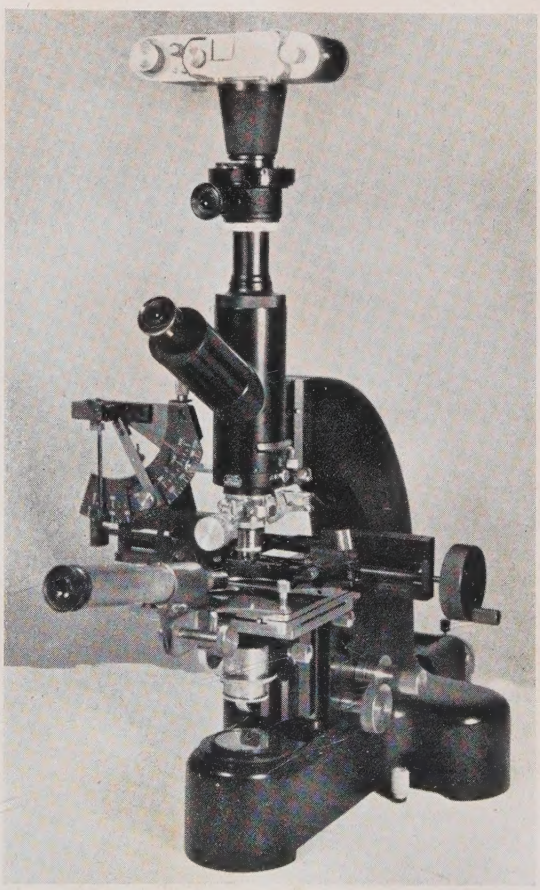
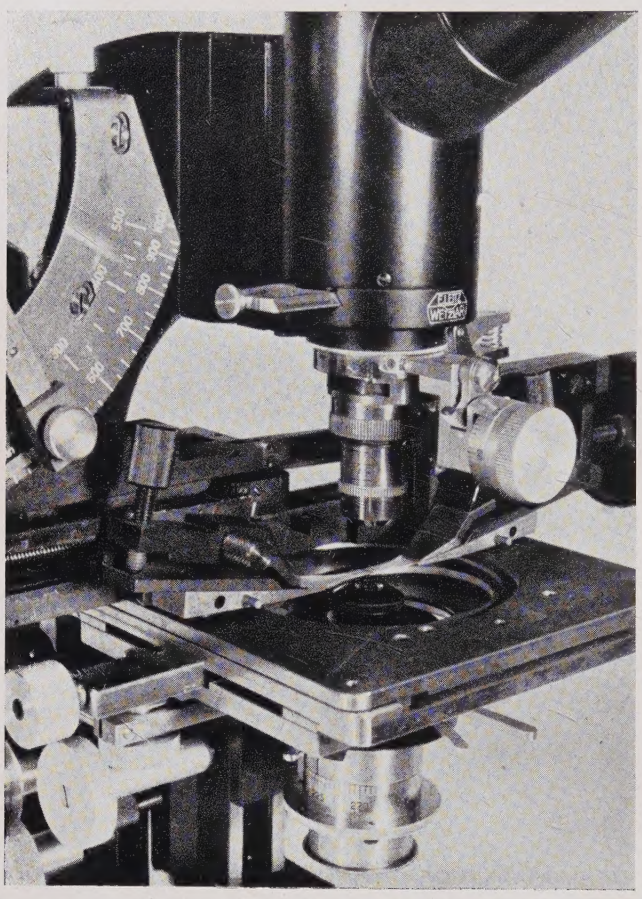


Abb. 1 Polarisationsmikroskop mit Mikrozerreißmaschine und Leica-Mikroansatz (E. Leitz, Wetzlar) zur spannungsoptischen Prüfung von Kautschuk-Vulkanisaten

*) Der Verfasser, der diese Arbeit im wesentlichen als einen experimentellen Beitrag von der praktischen Seite auffaßt, möchte um Verständnis dafür bitten, daß bei der großen Anzahl früherer Arbeiten auf diesem Gebiet Literaturhinweise leider nur unvollständig gegeben werden konnten.



← Abb. 2 Der gleiche Apparat wie in Abb. 1. Zur besseren Übersicht wurde hier das seitliche Meßmikroskop abgenommen. Der Prüfkörper wird durch die Spannvorrichtung senkrecht zur optischen Achse zwischen Kondensor und Objektiv gedehnt. Der Gangunterschied wird mit einem Kompensator (Berek) gemessen. Links im Bilde die Kraftanzeige der Mikrozerreißmaschine

ist, die rechnerische Ermittlung der Doppelbrechung aus Gangunterschied und Stärke. Die Ermittlung der Stärke geschieht durch seitliches Anvisieren des Prüfkörpers mit einem zweiten Meßmikroskop, das nachträglich am Mikroskoptisch angebracht wurde. Die Messung der Dehnung erfolgt durch Beobachtung von Dehnungsmarken mit einem Okularmikrometer, desgleichen die Messung der Prüfkörperbreite. Die Mikrozerreißmaschine ist so konstruiert, daß der beobachtete Teil des Prüfkörpers stets im Gesichtsfeld bleibt. Die ganze Zerreißmaschine ist auf einem Spezial-Mikroskoptisch so montiert, daß die übliche Präparatverstellung mittels Kreuztisch ungehindert erfolgen kann.

Zu Meßzwecken verwendet der Verfasser nur ganz schwache Vergrößerungen. Bei Anwendung starker Vergrößerungen wird ein Wasser-Immersions-Objektiv unter Verwendung eines Wasser-Glyzerin-Gemisches ohne Deckglas benutzt, da die Anwendung eines quellenden Immersionsöls vermieden werden muß.

Ähnlich wie an großen Zerreißmaschinen kann man mit diesem Apparat den Deformationsvorgang meßtechnisch verfolgen. Gleichzeitig ist es möglich, Werte

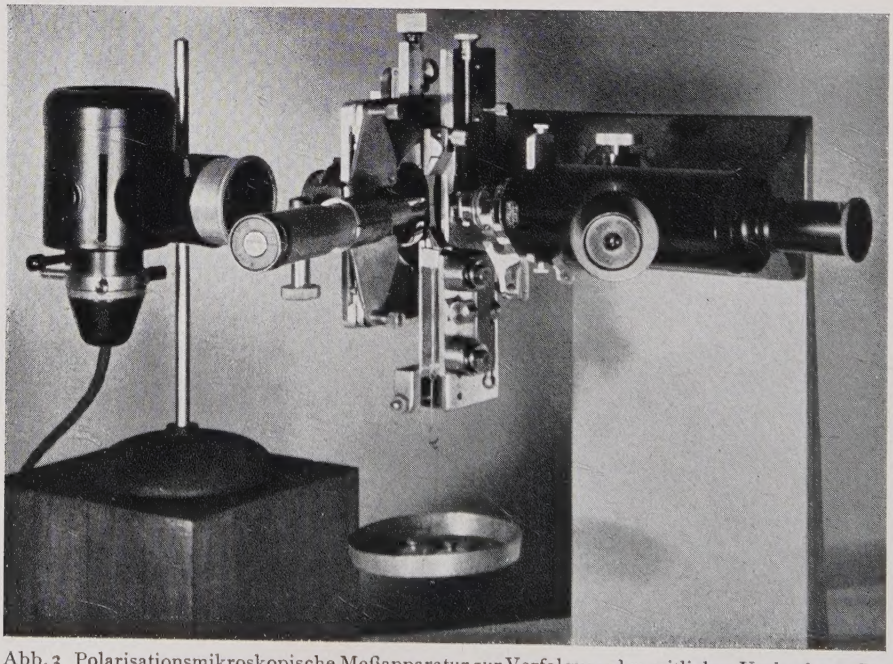


Abb. 3 Polarisationsmikroskopische Meßapparatur zur Verfolgung des zeitlichen Verlaufs von Deformationen an Kautschuk-Vulkanisaten bei frei hängendem Gewicht (Polarisationsmikroskop von E. Leitz, Wetzlar). Der Kompensator wurde der Übersicht halber auf diesem Bilde fortgelassen

für den Gangunterschied zu ermitteln. Während der Durchführung der Messungen muß der Dehnungsvorgang angehalten werden. Erst nach erfolgter Messung kann man weiter ausdehnen.

Es hat sich herausgestellt, daß die Versuchsergebnisse der Mikrozerreißmaschine ergänzungsbedürftig sind, da sie die Erfassung der überaus wichtigen Zeitkomponente bei den Deformationsvorgängen nicht gestatten. Aus diesem Grunde wurde eine weitere spannungsoptische Apparatur aus den gleichen Mikroskopteilen zusammengesetzt, bei der die Mikrozerreißmaschine durch eine Vorrichtung zum Belasten des Prüfkörpers mit einem frei hängenden Gewicht ersetzt ist. Bei dieser Apparatur — in Abb. 3 dargestellt — verläuft die optische Achse horizontal. Eine Stellvorrichtung erlaubt das Einzentrieren des Prüfkörpers bei frei hängendem Gewicht. Die untere Klemmbacke kann in jeder Stellung festgeklemmt werden, wodurch ein Ausmessen des Prüfkörpers vor Eintritt der Belastung ermöglicht wird.

Der Versuch beginnt mit dem Lösen der Klemmvorrichtung. Der zeitliche Deformationsvorgang bei konstanter Last wird mit der Stoppuhr verfolgt. Dabei ist die Begrenzung in Richtung auf kurze Zeiten durch die zum Messen erforderliche Zeit gegeben. Praktisch kommt man dabei nicht viel unter 20 Sekunden. Das interessante Gebiet der kurzen Zeiten (Bruchteile von Sekunden) ist hiermit solange nicht meßbar, wie man mit visueller Ablesung arbeitet. Die vorliegende Arbeit befaßt sich daher nur mit längeren Zeiten.

Die Prüfkörper

Es ist eine alte Erfahrung, daß mechanische Meßdaten an Kautschuk-Vulkanisaten durch die Form der verwendeten Prüfkörper beeinflußt werden. Die gemessenen Werte für Moduli sind infolgedessen bei großen Ringproben andere als bei diesen, durch die optischen Messungen bedingten, kleinen Prüfkörpern. Je dünner ein geheizter Prüfkörper ist, desto mehr macht sich der Einfluß der Oberfläche bemerkbar. Eine an der glatten Formwand geheizte Prüfkörperoberfläche ist mit einer Webekante vergleichbar, während eine gestanzte oder geschnittene Oberfläche sich mit einer abgerissenen Gewebekante vergleichen läßt. Die Prüfkörper wurden in einer geschliffenen und polierten Stahlform vulkanisiert. Unterschiede in der Stärke von mehr als 10% wurden nicht toleriert. Die Versuchsmischungen wurden alle mit ausgesucht sauberem First Latex Crepe hergestellt. Die Mischtemperatur betrug 50—55° C. Sämtliche Mischungen wurden nach der Herstellung abgelagert und nach Lagerung kalandriert. Die kalandrierten Rohlinge wurden abermals einen Tag gelagert und dann vulkanisiert. Die Bearbeitungszeiten sind bei sämtlichen Mischungen gleich. Die geheizten Prüfkörper wurden mindestens einen und höchstens vier Tage bis zur Prüfung gelagert. Die Prüfkörper wurden nicht länger als notwendig dem Lichte ausgesetzt und vor der Prüfung nicht deformiert.

In Abb. 4 ist der zu messende Deformationsvorgang schematisch aufgezeichnet. Die später gebrauchten Bezeichnungen für Stärke, Breite usw. sind darin erläutert.

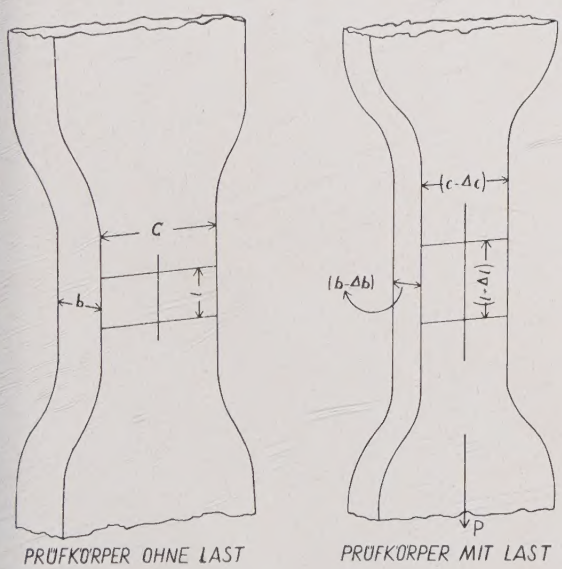


Abb. 4 Erklärung der in den Formeln gebrauchten Bezeichnungen: $\frac{P}{b \cdot c}$ ist die Spannung bezogen auf Anfangsquerschnitt; $\frac{P}{(b-\Delta b)(c-\Delta c)}$ ist die Spannung bezogen auf den unter Belastung stehenden Querschnitt. Die Breite c betrug 5 mm, die Stärke b etwa 0,15 mm (unbelastet)

Die Messungen an Kautschuk-Vulkanisaten ohne Füllstoff

Da die später zu beschreibenden Versuche an füllstoffhaltigen Vulkanisaten die Berechnung der Kautschuk-Deformationskräfte über die optischen Meßdaten zur Basis haben, schien es geboten, die hierzu erforderlichen Konstanten durch das Experiment an der gleichen Kautschuksorte zuvor zu bestimmen.

Über die Beziehungen zwischen Molekülgestalt und elastischen Eigenschaften bei Substanzen mit Kautschuk-Elastizität liegen zahlreiche Arbeiten vor. In einer zusammenfassenden Übersicht schildert H. Mark[1]) die aus den Arbeiten von E. Wöhlisch, K. H. Meyer, R. E. Burk, F. W. Busse, H. Dostal, E. Guth und H. Mark, W. Kuhn, E. Eyring, L. M. Huggins, W. Neumann, L. S. Ornstein, H. Pelzer und anderen gewonnenen Erkenntnisse in Bezug auf das Spannungs-Dehnungs-Diagramm eines vulkanisierten Naturkautschuk-Prüfkörpers ohne Füllstoffe. Danach kann man drei verschiedene Stadien der Deformation unterscheiden. Das erste Stadium, in dem die elastischen Kräfte allein durch die kinetische Energie der schwingenden Kettenglieder verursacht sind, ist gekennzeichnet durch die strenge Gültigkeit der Kuhnschen Formeln für die Rückstellkraft. Das anschließende zweite Stadium ist gekennzeichnet durch die einsetzende Kristallisation. In diesem zweiten Stadium wird das elastische Verhalten sowohl durch die noch frei schwingenden Kettenglieder, als auch durch die nach anderen Gesetzmäßigkeiten erfolgende Deformation der Kristallite bestimmt.

[1]) Mark, H., Composite Elasticity of Rubber, India Rubber World **102**, (1940) 3 und 5.

Im dritten Stadium endlich wird das elastische Verhalten fast ausschließlich durch die Deformation der Kristallite bewirkt.

Der Verfasser möchte diese Stadien an Hand von Versuchen, die mit der Mikrozerreißmaschine ausgeführt wurden, noch einmal demonstrieren. Die Kuhnschen Formeln[2]) beinhalten die Rückstellkraft, bezogen auf den tragenden Querschnitt. Daher hat der Verfasser die Belastung einmal bezogen auf den Belastungsquerschnitt $[P/(b-\Delta b)(c-\Delta c)]$, um die Gültigkeit der Kuhnschen Formel zu zeigen; zum anderen bezogen auf den Anfangsquerschnitt $[P/(b\cdot c)]$, um den Vergleich mit den üblichen Schaubildern der Zerreißkurven zu ermöglichen[3]). Eine solche Darstellung wurde auch von A. H. Willis[4]) gegeben.

Abb. 5 zeigt den Verlauf über einen größeren Deformationsbereich. Hier ergibt sich sehr deutlich der von H. Mark [loc. cit.[1])] beschriebene Verlauf. Besonders interessiert indessen das erste Stadium, das in Abb. 6 bei einem anderen Vulkanisat an Hand feinerer Messungen noch deutlicher gezeigt ist.

Für dieses erste Stadium gibt W. Kuhn [loc. cit.[2])] folgenden Zusammenhang an (Original-Bezeichnungen):

$$\mathfrak{K} = \frac{24}{5} \cdot G \cdot k \cdot T \cdot y.$$

Hierin bedeuten: $\mathfrak{K}$ die pro cm² tragenden Querschnitts auftretende mechanische Rückstellkraft, G die Zahl der Fadenmoleküle im Kubikzentimeter, k die Boltzmannsche Konstante und y den Dehnungsgrad $\Delta l/l$. Für eine isotherme Deformation bei Zimmertemperatur kann man die in der erwähnten Formel zum Ausdruck gebrachte Proportionalität zwischen $\mathfrak{K}$ und y durch Einführung einer Materialkonstanten für praktische Versuche etwas vereinfachen. Diese Materialkonstante, die mit K_2 bezeichnet wird, ist dann bei den folgenden Versuchen ein Maß für den Vernetzungsgrad des Kautschuks.

Mit den in dieser Arbeit verwendeten Bezeichnungen lautet die vereinfachte Formel dann:

$$\frac{P}{(b-\Delta b)(c-\Delta c)} = K_2 \cdot \frac{\Delta l}{l}, \qquad (1)$$

wobei K_2 die bei 20°C und der Dehnung $\Delta l/l = 1$ (entsprechend 100%) auftretende Spannung im technischen Maßsystem — also kg/cm² — bezogen auf den unter Be-

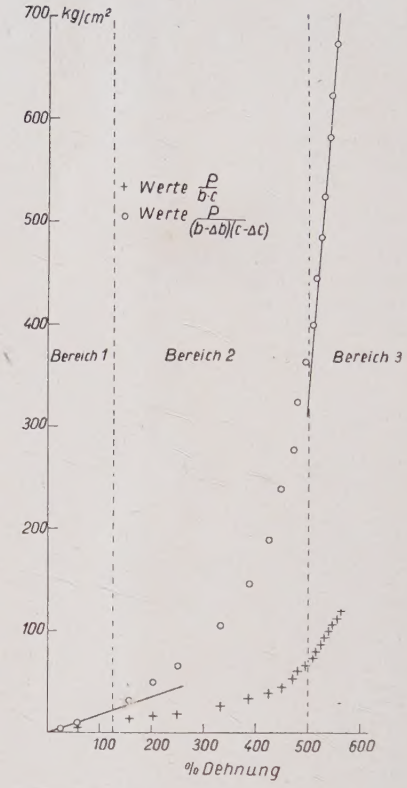


Abb. 5 Die drei Bereiche des Spannungs-Dehnungs-Diagramms nach H. Mark, demonstriert an Messungen eines Kautschuk-Vulkanisats ohne Füllstoff (Mikrozerreißmaschine)

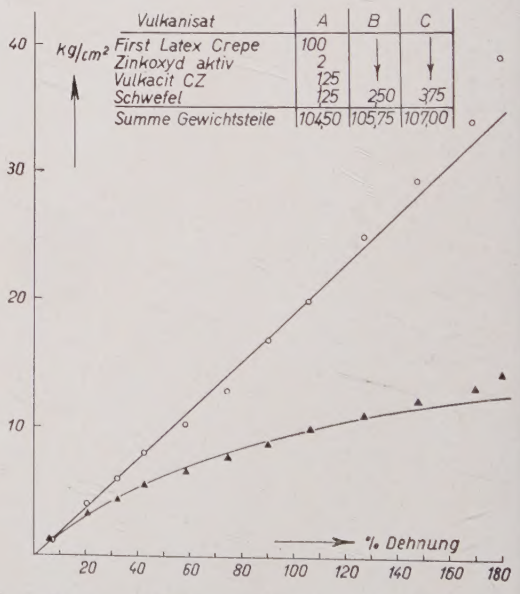


Abb. 6 Spannungs-Dehnungs-Diagramm eines Prüfkörpers vom Vulkanisat B. Es bedeuten: ○ Meßwerte $\frac{P}{(b-\Delta b)(c-\Delta c)}$ ▲ Meßwerte $\frac{P}{b\cdot c}$. Die ausgezogenen Linien deuten die berechneten Werte nach den Gl. (1) und (2) an. Wert der Konstanten $K_2 = 19{,}3$ kg/cm²

[2]) Kuhn, W. und F. Grün, Kolloid-Z. **101**, 248 (1942).

[3]) In der Kautschuk-Technologie allgemein gebräuchliche Bezugsrechnung zur Messung der Spannungen als Modul und Zerreißfestigkeit.

[4]) Willis, A. H., The Rubber Age (London) **30**, Nr. 1 (1949).

lastung gemessenen Querschnitt bedeuten soll. Die Gültigkeit dieser Formel beschränkt sich je nach Vulkanisationsgrad für ungefüllte Weichgummivulkanisate auf einen Dehnungsbereich bis zu 100, eventuell 150% Dehnung. Sofern man bei der Deformation in diesem Bereich Volumenkonstanz annehmen will, kann man diese Formel auch auf den Anfangsquerschnitt — also den nicht deformierten Querschnitt — beziehen. Dann lautet die Beziehung (1):

$$\frac{P}{b \cdot c} = K_2 \cdot \frac{\Delta l}{l + \Delta l} \quad (2) \qquad \text{bzw.} \quad \frac{\Delta l}{l} = \frac{P}{K_2 \cdot b \cdot c - P} \quad (3)$$

Mit diesen Formeln lassen sich die Vorgänge an ungefüllten Weichgummivulkanisaten beschreiben, sofern sich die Deformation in einem Tempo vollzieht, das sowohl in Richtung auf besonders kurze, als auch in Richtung auf besonders lange Deformationszeiten beschränkt ist.

Über die Beziehungen zwischen der beim Deformieren von makromolekularen Substanzen mit Weichgummi-Elastizität auftretenden optischen Anisotropie und den elastischen Eigenschaften berichtet F. H. Müller[5]). Es gelang Müller nachzuweisen, daß die Dehnungsdoppelbrechung der dehnenden Kraft proportional ist, da beide Größen ursächlich verknüpft sind. Diesem Problem ist auch die Arbeit von W. Kuhn und F. Grün gewidmet (dort auch Hinweise auf frühere experimentelle Arbeiten von P. Rossi und anderen) (loc. cit. 2), welcher der Verfasser die folgende Beziehung entnimmt (Originalbezeichnungen):

$$\frac{(n_1 - n_2)}{\mathfrak{K}} = \frac{\pi}{36} \cdot \frac{(n^2+2)^2}{n} (a_1 - a_2) \frac{1}{k \cdot T},$$

wobei:

n_1 = Brechungsindex parallel zur Dehnungsrichtung,
n_2 = Brechungsindex senkrecht zur Dehnungsrichtung,
$\mathfrak{K}$ = Kraft, die zur Deformation aufgewendet wurde, bezogen auf den tragenden Querschnitt,
T = absolute Temperatur,
n = normaler Brechungsindex des nicht deformierten Stoffes,
$(a_1 - a_2)$ = Anisotropie der Polarisierbarkeit der statistischen Fadenelemente,
k = Boltzmannsche Konstante.

Für Zimmertemperatur (etwa 20° C) kann man die ganze rechte Seite dieser Gleichung als Materialkonstante zusammenfassen und experimentell bestimmen. Mit den in dieser Arbeit verwendeten Bezeichnungen lautet diese Beziehung dann:

$$\frac{(n_1 - n_2)(b - \Delta b)(c - \Delta c)}{P} = K_1 . \quad (4)$$

Die Materialkonstante K_1 ergibt sich aus den Experimenten und ist recht genau bestimmbar. Die Gleichung (4) gilt wie die Gleichungen (1), (2) und (3) nur für das erste Stadium der Deformation von ungefüllten Vulkanisaten, das, wie erwähnt, bis zu etwa 100, eventuell 150% Dehnung reicht.

Es erscheint im Hinblick auf die spätere Anwendung dieser Gleichung wichtig, darauf hinzuweisen, daß die Beziehung (4) völlig unabhängig vom Vulkanisationsgrad ist. Ferner ist es für die Relation (4) gleichgültig, ob die Vernetzung der Fadenmoleküle über Schwefelbrükken oder anders zustande gekommen ist. Wichtig ist allein, daß das statistische Fadenelement dasselbe bleibt.

Da man experimentell den Gangunterschied Γ mißt und die Doppelbrechung aus diesem und der Dicke erechnet:

$$\frac{\Gamma}{(b - \Delta b)} = (n_1 - n_2) , \quad (5)$$

kann man zur Vereinfachung die Gleichungen (4) und (5) kombinieren und erhält:

$$\frac{P}{(c - \Delta c)} = \frac{1}{K_1} \cdot \Gamma . \quad (6)$$

In Abb. 7 sind Messungen aufgetragen, die für zwei verschieden stark vulkanisierte Proben die gleiche Abhängigkeit von $[P/(c-\Delta c)]$ gegen Γ ergeben. Aus der Neigung der ausgezogenen Geraden errechnet man die Konstante K_1 für Weichgummi-Vulkanisate aus Naturkautschuk bei Zimmertemperatur (20°C) zu $2{,}05 \cdot 10^{-4}$ cm²/kg. Dieser Wert wurde durch viele Parallelbestimmungen außerordentlich gut bestätigt.

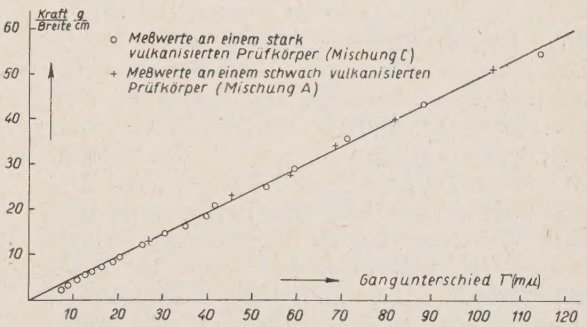


Abb. 7 Optische Spannungsmessung. Demonstration der von F. H. Müller und W. Kuhn gezeigten Proportionalität zwischen Doppelbrechung und Spannung an verschieden stark vulkanisierten Prüfkörpern ohne Füllstoff [Auftragung entsprechend Gl. (6)]

Man darf also vereinfachend festhalten, daß die zum Deformieren eines vulkanisierten Kautschuk-Prüfkörpers ohne Füllstoffe erforderliche Kraft bezogen auf die Breite des Prüfkörpers dem gemessenen Gangunterschied streng proportional ist. Hierbei spielt weder der Vulkanisationsgrad noch die erreichte Dehnung eine Rolle, solange man im Bereich 1 bleibt. Man kann also die Kraft zur Kautschuk-Deformation ebenso gut mit der Kraftanzeige messen wie aus den Meßwerten für den Gangunterschied berechnen.

Es ist interessant festzustellen, daß die Proportionalität zwischen Doppelbrechung und Kraft bezogen auf den Belastungsquerschnitt angenähert auch über das erwähnte

[5]) Müller, F. H., Kolloid-Z. **95**, 138 (1941).

erste Stadium der Deformation hinaus gilt, sofern man nicht längere Zeit zwischen dem Eintritt der Deformation und der Messung verstreichen läßt. Es muß jedoch erwähnt werden, daß die Werte im Bereich 2 nicht so präzise der angegebenen Relation folgen wie im Bereich 1.

Erschlaffung von ungefüllten Kautschuk-Vulkanisaten

Die bisherigen Meßergebnisse zeigen nichts anderes als die von Kuhn [loc. cit.[2])] formulierten Zusammenhänge in dem hierfür angegebenen Deformationsbereich. Bevor jedoch zur Anwendung dieser Relationen auf füllstoffbeschwerte Vulkanisate mit ihrem komplizierten Mechanismus übergegangen wird, erscheint es vorteilhaft, den Einfluß der Zeit auf den Ablauf dieser Ereignisse experimentell näher zu untersuchen.

Die vom Verfasser in den Formeln (1) bis (6) vorgenommenen Vereinfachungen setzen eine isotherme Versuchsdurchführung, und damit eine gewisse Beschränkung auf nicht zu kurze Zeiten, voraus. Außerdem gelten diese Formeln naturgemäß nicht mehr für sehr kurze Deformationszeiten, die an die Platzwechselfrequenzen der Mikro-Brownschen Bewegung herankommen [siehe auch F. H. Müller, loc. cit.[5])], da hierbei ein ganz anderer Zusammenhangsmechanismus angesprochen wird. Der Bereich so kurzer Zeiten soll also bei der vorliegenden Arbeit außerhalb der Betrachtung bleiben. Von Interesse ist dagegen der Bereich langer Deformationszeiten und die dabei auftretende Erschlaffung des Prüfkörpers. Diese macht sich bei konstant gehaltener Dehnung in einer Abnahme der Last mit der Zeit oder bei konstant gehaltener Last in einer Zunahme der Dehnung mit der Zeit bemerkbar. Man kann also denselben Vorgang auf zweierlei Art meßtechnisch verfolgen. Der Verfasser hat für diese Untersuchungen die Versuchsanordnung mit frei hängendem Gewicht gewählt. Bei dieser Versuchsanordnung fand E. Rohde[6]) experimentell — für nicht zu große Deformationen — eine Proportionalität zwischen der Dehnung und dem Logarithmus der Zeit. Der Verfasser hat diese Versuche wiederholt und ihre Ergebnisse ausgezeichnet bestätigt gefunden. Die von Rohde angegebene Abhängigkeit läßt sich wie folgt formulieren:

$$\left(\frac{\Delta l}{l}\right)_t = a \cdot \log t + b. \qquad (7)$$

[6]) Rohde, E., Kautschuk **15**, H. 64 (1939).

In diesem empirisch gefundenen Zusammenhang läßt sich das b-Glied als Dehnung nach einer Sekunde Belastung auffassen und durch eine Funktion der Kraft nach (1) ersetzen. Man erhält dann empirisch einen Zusammenhang zwischen Kraft, Dehnung und Zeit:

$$\left(\frac{\Delta l}{l}\right)_t = a \cdot \log t + \frac{P}{[K_2 (b - \Delta b)\,(c - \Delta c)]_{1\,\mathrm{sek}}}, \qquad (8)$$

der sowohl bei konstanter Last die Funktion zwischen Dehnung und Zeit, als auch bei konstanter Dehnung die Funktion zwischen Last und Zeit in befriedigender Übereinstimmung mit den Experimenten wiedergibt. Für den zuletzt genannten Zusammenhang kann man die Gl. (8) für konstante Dehnung wie folgt schreiben:

$$\frac{P_t}{P_1} = 1 - a \cdot \frac{l}{\Delta l} \cdot \log t. \qquad (9)$$

Die Relation (9) ist inhaltsgleich mit der von W. S. Macdonald[7]) gefundenen Beziehung, die dieser durch Messung der mechanischen Relaxation bei konstant gehaltener Verformung ermittelt hat.

Man kann also eine weitgehende Übereinstimmung der experimentellen Resultate konstatieren, sofern man ein ungefülltes Naturkautschukvulkanisat betrachtet, das sich im ersten Stadium der Deformation befindet. Für die zahlenmäßige Größe des a-Wertes der Gleichungen (8) und (9) ergibt sich aus umfassenden experimentellen Untersuchungen, daß diese weitgehend durch die bei Versuchsbeginn herrschende Dehnung oder, was dasselbe besagt, durch den Vulkanisationsgrad und die herrschende Spannung beeinflußt wird. Es zeigt sich, daß der Logarithmus des a-Wertes der Gleichung (8) dem Logarithmus des Quotienten aus Spannung und Vulkanisationsgrad annähernd proportional ist. Die experimentellen Resultate sind in Abb. 8 dargestellt. Selbstverständ-

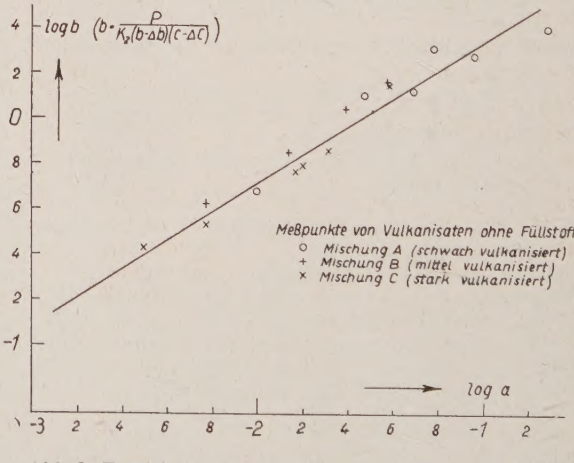


Abb. 8 Empirischer Zusammenhang zwischen a- und b-Wert der Gl. (7). Die Kurve zeigt eine angenäherte Proportionalität der Logarithmen

[7]) Macdonald, W. S., Vortrag, gehalten auf der Tagung der „American Chemical Society" (Rubber Division) am 15. 9. 1947 in New York.

lich besteht außerdem eine Temperaturabhängigkeit, die hier nicht ersichtlich ist, weil die Temperatur bei diesen Versuchen nicht verändert wurde. Es läßt sich ferner zeigen, daß die in Gleichung (8) ausgesprochene Proportionalität zwischen der Dehnung und dem Logarithmus der Zeit unter Verwendung anderer Konstanten sinngemäß auch für die Prüfkörperbreite und -stärke gilt.

Man kann sich überlegen, wie der praktische Ablauf eines Dauerbelastungsversuches aussehen müßte, wenn das Abklingen der Kraft nach der bekannten Relaxations-Funktion

$$P_t = P_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \qquad (10)$$

erfolgen würde, in der τ die Relaxationszeit bedeutet. Es sei vorsorglich darauf hingewiesen, daß diese Beziehung einen ganz anderen zeitlichen Ablauf beschreibt als die Relation (9).

Solange man sich im Gültigkeitsbereich der Beziehung (1) bewegt, kann man die Gl. (10) und (1) kombinieren und erhält:

$$\frac{P_{t_2}}{P_{t_1}} \cdot e^{\frac{t_2 - t_1}{\tau}} = \frac{[\Delta l\,(b - \Delta b)\,(c - \Delta c)]_{t_2}}{[\Delta l\,(b - \Delta b)\,(c - \Delta c)]_{t_1}}. \qquad (11)$$

Für ein frei hängendes, konstantes Gewicht und angenommene Volumenkonstanz während der Deformation läßt sich diese Funktion wie folgt vereinfachen:

$$e^{\frac{t_2 - t_1}{\tau}} = \frac{\Delta l_{t_2}}{l + \Delta l_{t_2}} \cdot \frac{l + \Delta l_{t_1}}{\Delta l_{t_1}}. \qquad (12)$$

Die Funktion (12) ergäbe im einfach-logarithmischen Koordinatensystem (Zeitachse logarithmisch) einen Kurventyp, wie ihn Abbild. 9 zeigt. Man wird einsehen, daß bei genügend langer Beobachtungszeit eine Verwechslung dieses Kurventyps mit einer Geraden [nach den Gl. (7) und (8) ergeben sich bei gleicher Auftragung gerade Linien] nicht zu befürchten ist.

Es ist nun interessant festzustellen, daß nicht vulkanisierte Stoffe mit Kautschukelastizität wie z. B. Oppanol und Naturkautschuk beim Dauerbelastungsversuch bei Zimmertemperatur tatsächlich annähernd Abhängigkeiten ergeben, die sich durch Kurven vom Typ der Abb. 9 darstellen lassen. Für Oppanol B 200 und mastizierten First Latex Crepe sind derartige Messungen in Abb. 10 wiedergegeben. Man könnte diese experimentell sehr leicht durchzuführenden Untersuchungen zur Bestimmung der Relaxationszeit bei der betreffenden Temperatur heranziehen. Dabei müßte man die in Abb. 10 mit angeführten Meßwerte größerer Dehnungen unberücksichtigt lassen, um im Bereich der Gültigkeit der Beziehung (1) zu bleiben. Die Wiederholungen zeigen jedoch merkliche Streuungen. Das liegt sicher daran, daß sich das unvulkanisierte Material zwischen den Dehnungsmarken, deren Abstand zu messen ist, nicht immer gleichförmig deformiert.

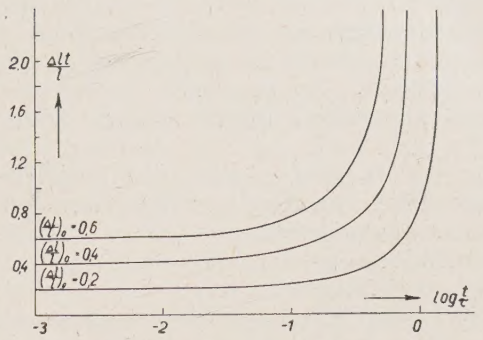


Abb. 9 Berechneter Kurvenverlauf nach Gl. (12) ($t_1 = O, t_2 = t$)

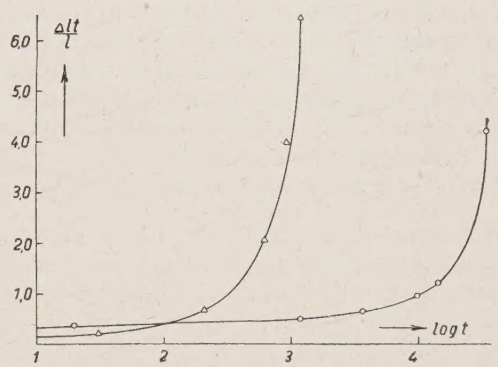


Abb. 10 Gemessener Kurvenverlauf für O Oppanol B 200, Δ First Latex Crepe (Defo 850, mastiziert)

Das hier angesprochene Problem der Relaxation von unvulkanisiertem Naturkautschuk einerseits und von Vulkanisaten daraus andererseits ist viel zu umfangreich, um hier eingehend behandelt zu werden. Es sei daher auf die Arbeiten von W. Scheele[8]) verwiesen, in denen der Leser weitere Literaturhinweise findet (W. Kuhn, R. Houwink und andere).

Der Verfasser möchte jedoch hervorheben, daß die auf den Maxwellschen Vorstellungen basierende Gl. (10) geeignet erscheint, das Verhalten des unvulkanisierten Kautschuks zu beschreiben. Beim vulkanisierten Kautschuk zeigt das Experiment dagegen einen anderen zeitlichen Ablauf der Relaxation, der sich in begrenztem Rahmen durch die empirisch gefundenen Gl. (8) und (9) darstellen läßt. Diese Gleichungen entbehren in der angegebenen Form allerdings einer klaren physikalischen Deutung. Man darf wohl vermuten, daß eine noch zu fin-

[8]) Scheele, W., „Unsere derzeitigen Vorstellungen über die Elastizität makromolekularer Verbindungen mit Kettenmolekülen"; Vortrag, gehalten am 6. 5. 1947 vor dem Wirtschaftsverband der Deutschen Kautschukindustrie — Scheele, W., Kolloid-Z. **115**, 113 (1949); **116**, 129 (1950).

dende physikalisch definierte Gleichung, die die Relaxation des vulkanisierten Kautschuks beschreibt, durch die empirisch gefundenen Beziehungen nur in einem begrenzten Bereich angenähert ersetzt werden kann.

Es sei auch auf die Arbeiten von L. Prandtl[9]) hingewiesen, der im Rahmen allgemeiner rheologischer Betrachtungen für große Relaxationszeiten eine Rechnung durchführt, die bewußt von anderen Vorstellungen ausgeht.

Für das Erkennen der Wirkungsweise von Kautschuk-Füllstoffen bleibt es indessen wichtig, beim ungefüllten, vulkanisierten Kautschuk das Relaxationsverhalten soweit zu kennen, daß eine quantitative Abschätzung möglich ist. Dazu sind die Gl. (8) und (9) in Verbindung mit der Abb. 8 brauchbar.

Die Experimente zeigen, daß man außer mit der Gl. (8) die Relaxation auch durch:

$$\left(\frac{\Delta l}{l}\right)_t = \frac{P}{(K_2)_t \left[(b-\Delta b)(c-\Delta c)\right]_t} \qquad (13)$$

erfassen kann, wobei der Index t ein zeitliches Abklingen des K_2-Wertes andeutet. In dieser Form erscheint die Funktion zwischen Kraft, Dehnung und Zeit besonders übersichtlich, da man auch die Wirkung einer nach einer gewissen Zeit erfolgten Zuladung klar erkennen kann. Versuche des Verfassers zeigen nämlich, daß sich bei einer nach längerer Zeit erfolgenden Zuladung jeweils die Dehnung augenblicklich einstellt, die sich nach Gl. (13) ergibt, wenn man den kurz vor der Zuladung gültigen $(K_2)_t$-Wert bis kurze Zeit nach erfolgter Zuladung als konstant ansieht.

Es ist noch die Zuverlässigkeit der optischen Spannungsmessung nach längeren Deformationszeiten an ungefüllten Vulkanisaten zu prüfen. Die Abb. 11 und 12 zeigen die aus den Dauerbelastungsversuchen gewonnenen Meßwerte des Gangunterschiedes bei verschieden stark vulkanisierten Prüfkörpern. Man erkennt an Abb. 11 deutlich, daß in erster Linie die am schwächsten vulkanisierten Prüfkörper bei Gangunterschieden von mehr als etwa 700 mμ nach längeren Deformationszeiten zunehmende Abweichungen von der in Gl. (6) zum Ausdruck gebrachten Gesetzmäßigkeit zeigen. Es kommt ferner in Abb. 12 zum Ausdruck, daß bei Gangunterschieden bis zu etwa 700 mμ (das entspricht hier einer Doppelbrechung von etwa 0,007) die durch die Zeiteinwirkung bedingten Abweichungen kleiner werden als die unvermeidlichen Streuungen durch Meßungenauigkeiten. Es liegt wohl nahe, die bei längeren Deformationszeiten auftretenden Abweichungen, die vornehmlich bei schwach vulkanisierten Prüfkörpern in Erscheinung treten, mit der einsetzenden Kristallisation in Zusammenhang zu bringen. Offenbar ist die bei Dehnung auftretende Kristallisation von Naturkautschuk ein Vorgang, der, neben den üblichen Voraussetzungen für den Eintritt der Kristallisation, Zeit benötigt.

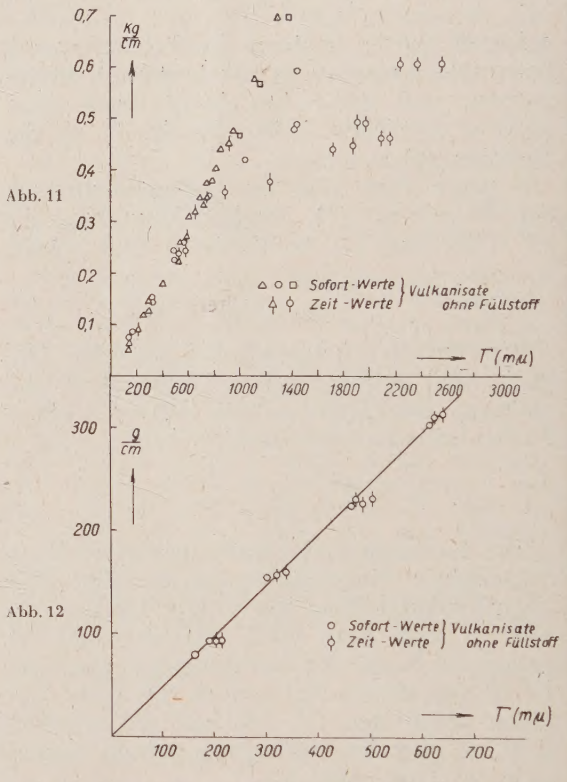


Abb. 11 Durch längere Zeiteinwirkung bedingte Abweichungen der optischen Meßwerte infolge Kristallisation bei hohen Belastungen

Abb. 12 Durch längere Zeiteinwirkung bedingte Abweichungen der optischen Meßwerte bei niedrigen Belastungen

Für die Untersuchung von füllstoffbeschwerten Vulkanisaten wird es daher zweckmäßig sein, sich der oben geschilderten Grenze der Zuverlässigkeit optischer Spannungsmessung bewußt zu bleiben.

Betrachtungen über die Wirkungsweise von Füllstoffen in Kautschuk-Vulkanisaten

Seit der Einführung des aktiven Gasrußes als Bestandteil von Gummimischungen hat es nicht an Versuchen gefehlt, Aufklärung über die Wirkungsweise von Füllstoffen zu

[9]) Prandtl, L., Physik. Blätter 5, 161 (1949), (dort auch weitere Literaturhinweise).

erhalten. Nach den ersten systematischen Arbeiten von W. B. Wiegand[10]), der Beziehungen zwischen Zerreißarbeit und Teilchenfeinheit aufzeigte, sind viele Arbeiten über dieses Thema erschienen, die im einzelnen ausführlich zu würdigen hier leider nicht möglich ist.

L. Hock[11]) spricht von starken van der Waalsschen Kräften, die aktiven Füllstoff und Kautschuk verbinden, und versucht, die Grenzflächenenergie thermodynamisch zu ermitteln, indem er aus Wärmetönungen beim Lösen von unvulkanisierten Kautschuk-Füllstoffmischungen unter Berücksichtigung der Quellungswärme des reinen Kautschuks sowie der Benetzungswärme des Füllstoffs mit dem Lösungsmittel auf die Grenzflächenenergie rückschließt. H. A. Depew[10]), John T. Blake[14]) und andere stellten über den Mechanismus der Verstärkung Betrachtungen an, die von der Vorstellung ausgehen, daß der Zusammenhang zwischen Füllstoffteilchen und Kautschuk sogar größer ist als zwischen den Kautschukteilchen untereinander. In diesem Zusammenhang verdient eine Arbeit aus neuester Zeit Erwähnung, in der C. W. Sweitzer, W. C. Goodrich und K. A. Burgess[12]) auf Grund sehr umfangreicher Untersuchungen über die Löslichkeit verschieden hergestellter, unvulkanisierter Kautschuk-Ruß-Mischungen die Möglichkeit von Hauptvalenzbindungen zwischen Ruß und Kautschuk in den Kreis ihrer Betrachtungen ziehen. Diese Arbeit diskutiert die Frage, ob der untersuchte Ruß auf den Kautschuk in seiner unmittelbaren Umgebung im Sinne einer Vernetzung einwirkt. Es ist außerdem vielfach versucht worden[13]), durch Adsorption von Jod, Diphenylguanidin und anderen Stoffen die „aktive Oberfläche" eines Füllstoffs zu messen und an Hand dieser Messungen Zusammenhänge zwischen mechanischen Eigenschaften von Vulkanisaten und „aktiver Oberfläche" des verwendeten Füllstoffs aufzuzeigen. In diesem Zusammenhang sei auch der Versuche von J. Behre und K. Göhde[13]) gedacht. Um Aufschluß über die Oberflächenkräfte der Kautschuk-Füllstoffe zu erhalten, werteten diese Forscher ein Kraft-Zeit-Diagramm (Brabender Plastograph) aus, das sie an einem Miniaturknetwerk aufnahmen, während der zu untersuchende Füllstoff in dieser Maschine mit einem Spezialbenzin angepastet wurde.

Sofern die verschiedenen Forscher Bezug auf die mechanischen Daten der mit den betrachteten Füllstoffen beschwerten Vulkanisate nehmen, bestehen durchaus verschiedene Ansichten darüber, worin sich hauptsächlich die „Aktivität" der Füllstoffe ausdrückt. Während Wiegand den Begriff der „Zerreißarbeit" als Maß für die aktive Wirkung geprägt hat, werden von anderen Forschern auch Eigenschaften wie Einreißfestigkeit und Abriebfestigkeit hierfür vorgeschlagen.

Bei den bisher zitierten Arbeiten läßt sich indessen auch eine gemeinsame Linie feststellen. Es werden die Kautschuk und Füllstoff verbindenden Kräfte in irgendeiner Form als maßgebend angesehen. Da diese Kräfte nur über die Oberfläche des Füllstoffs wirken können, werden die verschiedensten Wege beschritten, um sie als Oberflächenkräfte in verwandten Systemen zu messen und in einen mehr oder weniger klar definierten Zusammenhang mit kautschuk-technologischen Eigenschaften zu bringen. Als gemeinsame Linie kann ferner herausgestellt werden, daß die spezifische Oberfläche und damit auch die Teilchengröße der verwendeten Füllstoffe einen wesentlichen Einfluß hat.

Es gibt jedoch auch Forscher, die sich ganz andere Vorstellungen machen. So stellt L. H. Cohan[15]) fest, daß die verstärkende Wirkung weitgehend unabhängig von der Teilchengröße ist, und daß ferner weder Naturkautschuk noch synthetische Kautschuksorten so stark von den einzelnen Füllstoffteilchen an deren Oberfläche festgehalten werden, daß der Kautschuk an der Grenzfläche als „unelastisch" angesprochen werden kann. L.H. Cohan erklärt die verstärkende Wirkung der Füllstoffe, indem er annimmt, daß die Teilchen als „Vernetzungspunkte" (cross linking agents) zwischen den Kautschuk-Molekülketten wirken. In den von L. H. Cohan angegebenen Formeln zur Berechnung des Moduls werden daher lediglich die Konzentration und das Verhältnis von Füllstoffteilchenlänge zum -durchmesser, sowie der Modul des ungefüllten Vulkanisates zur Berechnung herangezogen.

Von großem Interesse ist ferner eine Arbeit von Schoon und H. W. Koch[16]), die auf den Einfluß, den die „Trachtausbildung" an Rußteilchen auf den Modul hat, hinweisen. Die Forscher verstehen darunter eine unter dem Elektronenmikroskop sichtbar werdende Oberflächenbeschaffenheit der Rußteilchen. Sie charakterisieren diese Oberflächengestalt durch Zuordnung einer „Trachtzahl". Glatte, runde Teilchen, denen man eine niedrige Trachtzahl zuordnet, ergaben niedrige Moduli und hohe Zerreißdehnungen. Ausgesprochen scharfkantig begrenzte Teilchen, denen man eine hohe Trachtzahl zuordnet, lieferten dagegen hohe Moduli und niedrige Zerreißdehnungen.

Diese Forscher machen für die Erhöhung des Moduls in erster Linie die Oberflächenbeschaffenheit und nicht die Teilchengröße verantwortlich. Andererseits ergaben ihre Untersuchungen einen Zusammenhang zwischen der Teilchengröße und

[10]) Wiegand, W. B. und andere, zit. nach L. Hock in K. Memmler, Handbuch der Kautschukwiss. 557 ff. (Leipzig 1930).

[11]) Hock, L., in K. Memmler, Handbuch der Kautschukwiss. (Leipzig 1930).

[12]) Sweitzer, C. W., W. C. Goodrich und K. A. Burgess, Rubber Age, **65**, 651 (1949).

[13]) Behre, J., Kautschuk und Gummi **1948**, H. 5, 119; **1948**, H. 6, 153.

[14]) Blake, John T., zit. nach P. Kluckow, Kautschuk und Gummi **1949**, H. 6, 187.

[15]) Cohan, L. H., Rubber Age **1947**, 198.

[16]) Schoon und H. W. Koch, Kautschuk **1941**, H. 17, 1.

dem Einreißwiderstand, der bei kleineren Teilchen deutlich größer ist.

In einer Betrachtung von A. Springer[17]) werden diese Probleme von der Seite der Festigkeit und Struktur verschieden gebauter Kautschuksorten beleuchtet. A. Springer berechnet 1100—1300 kg/mm² (bezogen auf den unter Belastung stehenden Querschnitt) für die Spannung, die zum Zerreißen der Molekülketten eines ungefüllten Kautschuk-Prüfkörpers erforderlich wäre, wenn diese alle bis an ihre Zerreißgrenze beansprucht werden könnten. Praktisch werden dagegen nur Werte erzielt, die in besonders günstigen Fällen 25 kg/mm² betragen. Diese Abweichung um etwa zwei Zehnerpotenzen führt A. Springer auf die Häufigkeit der „Fehl- und Lockerstellen" im Kautschuk zurück, die bewirken, daß eine sehr ungleichmäßige Spannungsverteilung in dem zu zerreißenden Körper auftritt. Diese Fehl- und Lockerstellen entstehen in Vulkanisaten auch durch die von Springer mehrfach erwähnten Unregelmäßigkeiten der Schwefelbrückenbindungen. Über die ungleichmäßig einsetzende und sich ausbreitende Vulkanisation berichtete der Verfasser an anderer Stelle[18]). A. Springer erklärt die Wirkung festigkeitssteigernder aktiver Ruße wie folgt: Durch die Adsorption der Kautschukmoleküle an der Rußoberfläche nimmt die Häufigkeit der Fehl- und Lockerstellen ab, da ein festerer, zwischenmolekularer Zusammenhang hergestellt wird.

P. Kluckow[19]) kommt in einer kürzlich erschienenen Betrachtung über Füllstoffe zu der Feststellung, daß die bisherigen Verfahren der Adsorptionsmessungen, thermodynamischen bzw. kalorimetrischen Messungen und die Elektronenmikroskopie zwar in gewisse Grenzflächenvorgänge hineinzuleuchten vermögen, daß man dagegen bisher nicht von einer wirklich exakten Aufklärung der Verstärkerwirkung sprechen kann. P. Kluckow stellt der künftigen Forschung vor allem die Aufgabe, exakte Verfahren zur Kennzeichnung der Oberflächenkräfte und zur Bestimmung ihrer Intensität zu entwickeln.

Der Verfasser möchte aus den zuvor zitierten Arbeiten, sowie aus eigenen Erfahrungen den Schluß ziehen, daß es außerordentlich schwer sein wird, zu einer exakten Behandlung aller Eigenschaften, die einem Vulkanisat durch den Füllstoff vermittelt werden, zu gelangen. Es erscheint daher angebracht, die Zielsetzung vorerst zu beschränken, dafür aber, soweit irgend möglich, definierte Zusammenhänge zu finden. Es wird — von wenigen Forschern abgesehen — allgemein anerkannt, daß die Messung der Kräfte, die zwischen Füllstoffteilchen und Kautschuk wirken, offenbar der Schlüssel zum tieferen Verständnis der gesamten Vorgänge ist. Diese Kräfte unmittelbar bei der Deformation des Kautschukprüfkörpers zu messen, ist das Ziel des nachstehend beschriebenen Verfahrens.

Experimentelle Untersuchungen an Vulkanisaten, die mit Füllstoff beschwert sind

Es erscheint zweckmäßig, einige Betrachtungen allgemeiner Art über den Feinbau füllstoffhaltiger Kautschuk-Vulkanisate voranzustellen. Man kann das System „vulkanisierter Kautschuk — Füllstoff" als ein Dispersoid ansehen, bei dem der vulkanisierte Kautschuk das Dispersionsmittel und der Füllstoff die disperse Phase darstellt. Bei den in der Technik angewendeten Füllstoffen ergeben sich Dispersitätsgrade, die sich vom kolloiden Gebiet bis weit in das Gebiet der optisch auflösbaren Teilchen erstrecken. Diese verschiedenen Dispersitätsgrade sind außerdem für verschiedene Füllstoffkonzentrationen zu betrachten. Wichtig erscheint es, die Untersuchung bei Füllstoffen auf den im Vulkanisat vorliegenden Verteilungsgrad einzustellen, d. h. also einen Füllstoff in der Form zu betrachten, in der er im Vulkanisat tatsächlich vorliegt. Teilchengrößen und -formen gröberer Pigmente können dabei unter dem Lichtmikroskop betrachtet werden, während bei Stoffen mit kleinen Teilchen erst die Untersuchung mit dem Elektronenmikroskop besonders aufschlußreich ist. Der Verfasser hält es für zweckmäßig, den Dispersitätsgrad nicht zum alleinigen Kriterium für das Verhalten füllstoffbeschwerter Vulkanisate zu erheben, sondern ebenso sehr die eigentliche Teilchenform zu beachten. Unter diesem Gesichtspunkt müßte man grundsätzlich runde, kugelähnliche Teilchen und solche von faden- oder kettenähnlicher Gestalt unterscheiden. Diese Maßnahme ist, wie die Experimente zeigen, zu rechtfertigen.

Man kann sich zunächst ein disperses System vorstellen, in dem die Anordnung der runden Füllstoffteilchen einer gewissen Gesetzmäßigkeit gehorcht. Der Verfasser möchte als Beispiel gleich große Kugeln in hexagonaler Ordnung betrachten. Es wird später zu untersuchen sein, welche Änderungen der folgenden Überlegungen nötig sind, um entsprechende Betrachtungen für den unregelmäßigen, wahrscheinlichen Aufbau des Systems aus verschieden großen Teilchen anstellen zu können. Die Teilchen des oben erläuterten „hypothetischen Kugel-Füllstoffs" wären im Kautschuk so angeordnet wie die Atome im hexagonalen

[17]) Springer, A., Kautschuk und Gummi **1949**, H. 6, 185.
[18]) Kruse, J., Kolloid-Z. **111**, 100 (1948).
[19]) Kluckow, P., Kautschuk und Gummi **1950**, H. 1, 16.

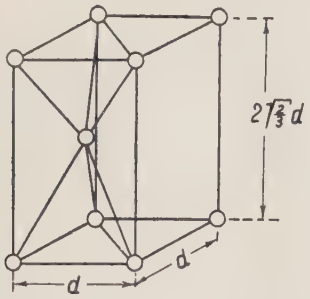


Abb. 13 Elementarzelle der hexagonal dichtesten Kugelpackung: Die Zelle enthält 2 Kugeln, die äußeren Kugeln gehören auch noch anderen Zellen an

Kristallsystem. Zur Veranschaulichung der räumlichen Verhältnisse genügt es, sich die Elementarzelle dieses einfachen Kristallsystems ins Gedächtnis zurückzurufen.

Der Teilchenabstand d sei definiert als der Abstand der Mittelpunkte zweier benachbarter Teilchen. Stellt man sich vor, die Elementarzelle wäre mit Kautschuk ausgefüllt, so müßte offenbar gelten:

$$\frac{\text{Zellenvolumen}}{2\ \text{Kugelvolumen}} = \frac{\text{Mischungsvolumen}}{\text{Füllstoffvolumen}}.$$

Bezeichnet man den Volumenanteil des Kautschuks einer nur aus vulkanisiertem Kautschuk und einem beigemischten Füllstoff bestehenden Mischung mit β und den Volumenanteil des Füllstoffs mit α, so wird:

$$\alpha + \beta = 1. \tag{14}$$

Die oben beschriebene Volumenrelation ergibt als Formel:

$$\frac{\sqrt{2}\,d^3}{2 \cdot \frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{1}{\alpha}. \tag{15}$$

Mit dieser Beziehung ließe sich bei Kenntnis einer der leicht zu bestimmenden Größen α und β das Verhältnis Teilchenradius zu Teilchenabstand unabhängig vom Dispersitätsgrad ermitteln. Erst die Kenntnis des Teilchenradius ermöglicht die Errechnung des Teilchenabstandes d.

Es ist leicht einzusehen, daß beim Übergang zur ungeordneten, wahrscheinlichen Verteilung der Füllstoffteilchen die Größe d als Mittelwert der Teilchenabstände beibehalten werden kann, während beim Übergang zu einem Stoff mit verschieden großen kugelähnlichen Teilchen das mittlere Teilchenvolumen V_m an die Stelle des Kugelvolumens zu treten hat. Die Gleichung (15) würde daher für den Fall einer ungeordneten Verteilung wie folgt zu schreiben sein:

$$\frac{\sqrt{2}\,d^3}{2\,V_m} = \frac{1}{\alpha}, \tag{16}$$

wobei nunmehr die Größe d den mittleren Teilchenabstand und V_m das mittlere Teilchenvolumen bedeuten.

Wird nun ein solches Dispersoid von einer Ebene geschnitten, so ergibt sich:

$$\frac{\text{Gesamtfläche geschnittener disperser Phase}}{\text{Gesamtfläche geschnittenen Dispersionsmittels}} = \frac{\text{Volumen disperser Phase}}{\text{Volumen Dispersionsmittels}}$$

Ferner ist für jeden Strahl, der geradlinig durch ein solches Dispersoid geht:

$$\frac{\text{Weglänge in der dispersen Phase}}{\text{Weglänge im Dispersionsmittel}} = \frac{\text{Volumen disperser Phase}}{\text{Volumen Dispersionsmittels}}.$$

Wählt man daher einen isotropen Kautschuk-Füllstoff, dessen Brechungsindex dem des Kautschuks möglichst nahe kommt (Vermeidung optisch wirksamer Grenzflächen innerhalb der Prüfkörper), so kann man sagen, daß die auf den Kautschuk entfallende Weglänge des einzelnen Lichtstrahls im Mittel gleich der durchstrahlten Stärke multipliziert mit dem Faktor β ist (β = Volumenanteil des Kautschuks).

Die bisher besprochenen Verhältnisse bleiben auch bei Deformation im wesentlichen erhalten. Das ist so zu verstehen: Solange man Volumenkonstanz zugrunde legt, ändert sich bei Deformation zwar der Abstand benachbarter Füllstoffteilchen, nicht aber der mittlere Teilchenabstand.

Es wird sich zeigen, daß es von großem Nutzen ist, aus den makroskopisch an einem Prüfkörper gemessenen Kräften und Spannungen die Kraft- und Spannungsanteile für ein einzelnes Füllstoffteilchen zu berechnen. Das gelingt mit Hilfe der oben angeführten Relationen. Man kann sich jeden Prüfkörper in eine große Anzahl einzelner Zellen zerlegt denken, die, analog der eingangs erwähnten Zelle, je zwei Füllstoffteilchen vom Durchschnittsvolumen beherbergen. Dabei braucht man nicht an eine geometrisch definierte Zellenform zu denken. Es ist sogar vorteilhaft, sich von diesen Vorstellungen zu befreien. Wichtig bleiben das Volumenverhältnis, der mittlere Teilchenabstand und die Anzahl der Zellen im Volumen. Man kann den Prüfkörper in jedem Deformationszustand gedanklich wie beschrieben in Zellen aufteilen, wobei der Deformationszustand an sich keine Rolle spielt. Der hier gebrauchte Begriff „Zelle" bezeichnet also

ein Gebilde, das aus zwei Füllstoffteilchen vom Durchschnittsvolumen und dem durchschnittlich zu ihnen gehörenden Raumanteil Kautschuk besteht. Dieser Kautschukanteil kann in jedem zu betrachtenden Deformationszustand aus ganz anderen Kautschukmolekülen bestehen. Die Zelle darf also keinesfalls als Miniatur-Prüfkörper aufgefaßt werden. Sie ist vielmehr als ein räumlicher Ausschnitt anzusehen, den man sich bei jedem Deformationszustand erneut aus einem Prüfkörper herausgetrennt zu denken hat.

Es läßt sich ferner angeben, wie viele solcher Zellen nötig wären, um einen makroskopischen Prüfkörper aufzubauen. Schließlich läßt sich die Anzahl der Zellen bestimmen, die im Mittel von einem ebenen Schnitt durch einen Prüfkörper getroffen werden. Diese Anzahl ist auf jeden Fall der geschnittenen Gesamtfläche proportional und umgekehrt proportional der Fläche d^2. Der außerdem auf Grund der Zellenform in diesen Ansatz eingehende Zahlenfaktor ist nicht von prinzipieller Bedeutung. Der Verfasser glaubt, daß die eingangs geschilderte hexagonale Gestalt der Zellen der Wirklichkeit am nächsten kommt, und übernimmt daher den bei dieser Anordnung der Füllstoffteilchen auftretenden Zahlenfaktor. Dann läßt sich die Anzahl der von einem ebenen Schnitt senkrecht zur Dehnungsrichtung im deformierten Prüfkörper getroffenen Zellen angeben:

$$\text{Anzahl der Zellen im Querschnitt} \Big\} \frac{(b - \Delta b)\,(c - \Delta c) \cdot 2}{\sqrt{3} \cdot d^2}, \qquad (17)$$

wobei, um es zu wiederholen, die Größen $(b - \Delta b)$ bzw. $(c - \Delta c)$ die im deformierten Zustand gemessene Stärke bzw. Breite des Prüfkörpers bedeuten. Mit diesem Ansatz gelingt es, aus den am makroskopischen Prüfkörper gemessenen Kräften die in einer einzelnen Zelle wirksamen Kräfte zu berechnen.

Ist zur Deformation eines Prüfkörpers mit runden Teilchen die Kraft P erforderlich, so ist die zur Deformation einer Zelle nötige Kraft:

$$\text{Kraft zur Deformation einer Zelle} \Big\} \frac{P \cdot \sqrt{3} \cdot d^2}{(b - \Delta b)\,(c - \Delta c) \cdot 2} \qquad (18)$$

Jede Zelle enthält aber zwei Füllstoffteilchen. Betrachten wir daher die Kraft p, die erforderlich ist, um den Prüfkörperanteil zu deformieren, der von einem einzigen Füllstoffteilchen und dem zugehörigen Kautschuk gebildet wird, so muß p gerade die Hälfte der zur Deformation einer Zelle nötigen Kraft ausmachen, also:

$$p = \frac{P \cdot \sqrt{3} \cdot d^2}{(b - \Delta b)\,(c - \Delta c) \cdot 4}. \qquad (19)$$

Bevor die quantitative Auswertung der mechanisch-optischen Meßresultate besprochen wird, erscheint der Versuch zweckmäßig, an Hand einiger Aufnahmen die Vorgänge qualitativ zu erfassen.

Beobachtet man das langsame Dehnen eines Prüfkörpers mit eingemischtem, grobem, gut sichtbarem Füllstoff (z. B. Kreide) unter dem Mikroskop, so stellt man außer einer Verschiebung der Teilchen bei größer werdenden Spannungen die Entstehung von Vakuolen fest. Derartige Beobachtungen machte Schippel. Auch von Green[20]) sind Aufnahmen dieses Effektes gezeigt worden. Interessant ist nun, unter welchen Spannungen ein Loslösen des Kautschuks vom Teilchen erfolgt. Die Abb. 14—19 zeigen diesen Vorgang. Man kann beobachten, daß allgemein zuerst bei den größeren Teilchen die Loslösung beginnt, während an kleineren Teilchen die Vakuolenbildung erst bei höheren Spannungen einsetzt. Teilchen, deren Größe kleiner als die Lichtwellenlänge ist, bilden im allgemeinen keine Vakuolen mehr. Eine genaue Grenze ist schwer anzugeben, denn außer von der Größe und der Natur der Teilchen hängt die Vakuolenbildung auch weitgehend vom Kautschuk und von den sonstigen Zusätzen ab. Gequollene Proben zeigen Vakuolenbildung auch noch bei Teilchen, die so klein sind, daß sie im ungequollenen Prüfkörper die Entstehung von Vakuolen nicht mehr zulassen. Andererseits spielen auch Abbau- und Vulkanisationsgrad des Kautschuks eine Rolle. So beobachtet man z. B. bei Latex-Vulkanisaten nur selten Vakuolen. Vakuolen sind stets Keime einer späteren Zerstörung. Der Verfasser hat mehrfach beobachtet, daß der Bruch eines Prüfkörpers von einer stark ausgeprägten Vakuole ausging. Man kann eindeutig feststellen, daß Füllstoffe, die zermürbungsfeste Vulkanisate liefern, fast keine Vakuolenbildung zulassen.

Die Abb. 14—19 zeigen Mikroaufnahmen von einem Vulkanisat, gefüllt mit 10 Gewichtsprozent Kreide, in verschiedenen Stadien der Deformation.

[20]) Green, J. Ind. Engin. Chem. **13**, 1029 (1921).

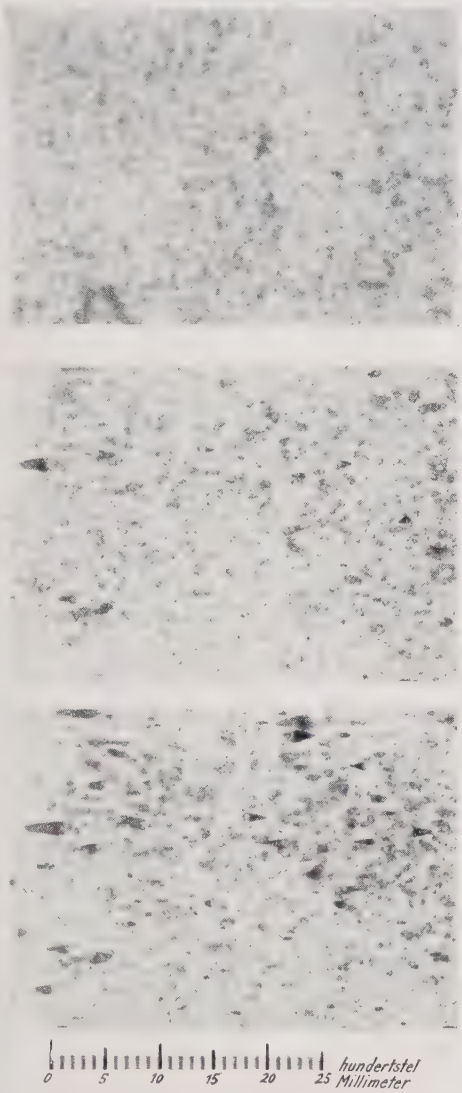


Abb. 14

Abb. 15

Abb. 16

Abb. 17

Abb. 18

Abb. 19

Anzahl der Vakuolen nach der Größe geordnet

	unter 4 µ	4—6 µ	6—8 µ	8—10 µ	über 10 µ	% Dehnung	Spannung kg/cm² P/b·c
Abbildung 14	—	—	—	—	—	—	—
Abbildung 15	4	3	1	2	1	310	9,28
Abbildung 16	29	9	4	7	2	393	14,87
Abbildung 17	51	16	8	6	1	449	19,90
Abbildung 18	80	16	12	10	1	500	26,50
Abbildung 19	157	25	7	16	1	597	53,10

Man darf wohl annehmen, daß die Oberflächenbeschaffenheit und damit die spezifische Fähigkeit, Kautschuk gegen eine Spannung festzuhalten, bei dem gleichen Füllstoff nicht stark von der Teilchengröße abhängt. Also muß man schließen, daß auf Grund des Deformationsmechanismus an größeren Teilchen größere Spannungen auftreten. Das ist so zu verstehen: An bestimmten, besonders exponierten Stellen der Teilchenoberfläche tritt eine größere Beanspruchung des Zusammenhalts zwischen Teilchen und Kautschuk auf als an den übrigen Stellen. Diese Erscheinung läßt sich allein durch geometrische Beziehungen nicht erklären. Es bedarf vielmehr der Vorstellung vom molekularen Netzwerk des Kautschuks. Das heißt mit anderen Worten: Die Spannungsbilder um verschieden große Füllstoffteilchen sind einander auch bei demselben Stoff nicht geometrisch ähnlich. Aus die-

sem Grunde ist es gefährlich, sich allein an Hand makroskopischer Modelle Vorstellungen über die Spannungsverhältnisse an feinteiligen Füllstoffen zu machen. Offenbar bilden sich bei der Dehnung des Prüfkörpers um die eingeschlossenen Teilchen verschieden stark deformierte Zonen im Kautschuk aus. Bei kleineren Teilchen haben diese Zonen eine andere Gestalt. Die Vakuolenbildung ist ein Effekt, der nur eintritt, wenn gleichzeitig die Spannungsunterschiede zwischen den Zonen groß genug sind und die auftretenden maximalen Spannungen die Haftfestigkeit des Kautschuks am Teilchen überschreiten. Dem relativ groben Effekt der Vakuolenbildung liegen also sehr feine Vorgänge zugrunde, die schwierig anschaulich darzustellen sind.

Der Darstellung dieser Vorgänge durch eine farbige, spannungsoptische Mikrofotografie stehen erhebliche experimentelle Schwierigkeiten entgegen. Die aus einer solchen Aufnahme nicht ersichtliche, im Präparat aber vorhandene räumliche Schichtung der Zonen verschiedener Spannung läßt eine quantitative Auswertung dieser Fotografien leider nicht zu. Die Aufnahmen vermitteln aber ein eindrucksvolles Bild der qualitativen Zusammenhänge. Die Abb. 20 und 21 (S. 79) zeigen den Spannungszustand um ausgesprochen grobe Teilchen. Bei einer spannungsoptischen Betrachtung durchläuft der transparente Kautschuk — falls man eine weiße Lichtquelle verwendet — angefangen bei der Spannung null (Farbe schwarz) mit steigenden Spannungen die aus der Mineralogie bekannte Reihe der Interferenzfarben: grau I — hell I — gelb I — orange I — rot I — blau II — grün II — gelb II — orange II — rot II usw. Jeder dieser Farben entspricht ein Gangunterschied, der in diesem Zusammenhang eine Spannung darstellt. Die in den Abb. (aus fototechnischen Gründen nicht ganz korrekt) wiedergegebenen Farben liegen zwischen gelb I und blau II. Die blauen Zonen sind also höher gespannt als die roten usw.

Man erkennt deutlich, daß vom Teilchen dieser Größenordnung in Dehnungsrichtung zwei ausgeprägte Spannungsmaxima ausgehen. Stellt man sich diese Figur räumlich vor, so gewinnt man den Eindruck, daß jedes dieser Spannungsmaxima von einer kegelähnlichen Zone geringerer Spannung eingeschlossen ist. Außerdem beobachtet man eine weniger stark ausgeprägte, zylinderähnliche Zone höherer Spannung, die das Teilchen ringförmig umgibt.

Ganz andere Spannungsbilder erhält man bei der Untersuchung der Verhältnisse um kleinere Teilchen. Die Abb. 22 und 23 (S. 80) zeigen solche Spannungszonen bei einem Flammruß. Hier bilden sich um die Teilchen im allgemeinen verhältnismäßig kleine Zonen niederer Spannung aus. Bei nahe beieinander liegenden Teilchengruppen gehen diese Zonen niederer Spannung ineinander über. Bei zufällig in einer Reihe liegenden Teilchen erkennt man ganze Straßen niederer Spannung.

Diese Aufnahmen zeigen Einzelheiten, die etwa an der Grenze des Auflösungsvermögens optischer Systeme liegen. Es handelt sich um äußerst dünne Prüfkörper, bei denen die Füllstoffteilchen nur in einer Ebene angeordnet sind.

Es ergibt sich beim Flammruß also ein ganz anderes Bild als bei groben Teilchen. Vor allen Dingen fehlen bei kleinen Teilchen die ausgesprochen scharf markierten Spannungsmaxima in Dehnungsrichtung. Es erscheint daher verständlich, daß man bei einem Flammruß fast nie Vakuolen beobachtet. Der Grund für dieses völlig anders geartete Verhalten ist nicht allein die bessere Haftung des Kautschuks am Ruß, sondern in erster Linie der Deformationsmechanismus des Kautschuks bei Gegenwart von Teilchen dieser Größenordnung. In Abb. 24 wird ein Präparat mit Titanweiß als feinteiligem, sichtbarem, inaktivem Pigment gezeigt. Im übrigen herrschen die gleichen Bedingungen wie bei dem in Abb. 22 und 23 dargestellten Flammruß. Es tritt um die eingeschlossenen Titanweißteilchen keine Zone geringerer Spannung mehr in Erscheinung. Offenbar ist hier die Behinderung des Kautschuks durch das Teilchen bei der Deformation so gering geworden, daß sie sich nicht mehr sichtbar bemerkbar macht. Man gewinnt den Eindruck, daß der vulkanisierte Kautschuk die Titanweißteilchen bei der Deformation ohne große Behinderung „umfließt". Damit wird auch ohne weiteres verständlich, daß selbst bei ganz geringen Oberflächenkräften bei Teilchen dieser Größenordnung keine Vakuolen mehr beobachtet werden.

Der tiefere Grund für dieses Verhalten ist also im Kautschuk selbst zu suchen. Man geht wohl nicht fehl in der Annahme, daß das eigentliche Netzwerk des vulkanisierten Kautschuks die Herausbildung scharf aus-

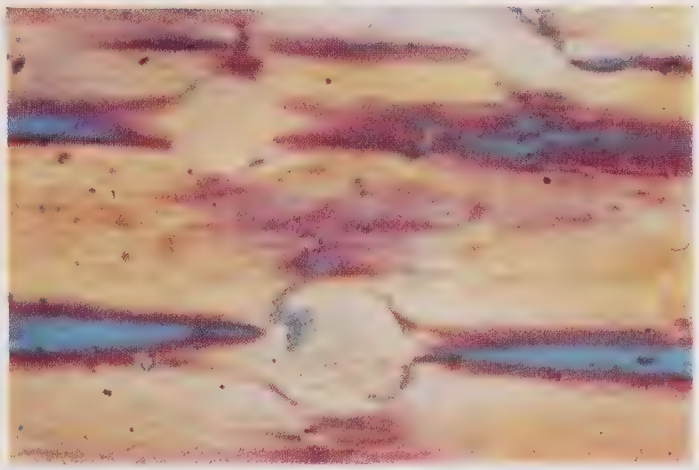


Abb. 20 Farbige Mikroaufnahme von Spannungszonen um grobe Füllstoffteilchen im gedehnten Vulkanisat (Modellsubstanz: hochaktive Bleicherde)
Bei spannungsoptischen Farbaufnahmen erscheint der an sich farblose Kautschuk je nach der herrschenden Spannung verschieden gefärbt. Diese Aufnahmen dienen zur qualitativen Demonstration

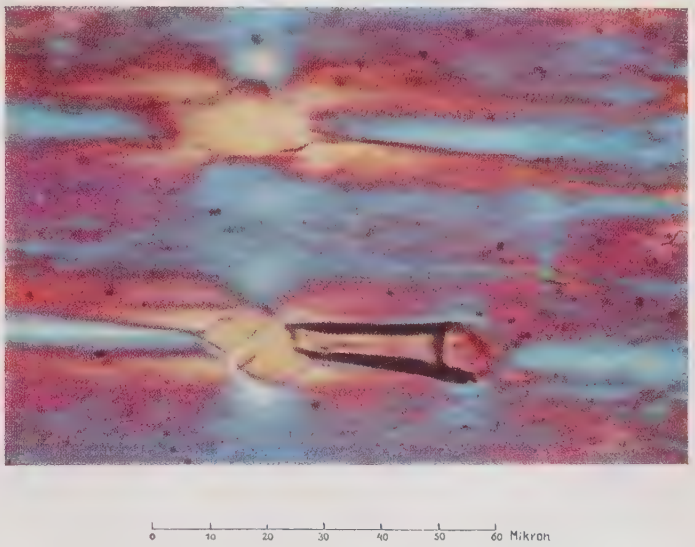


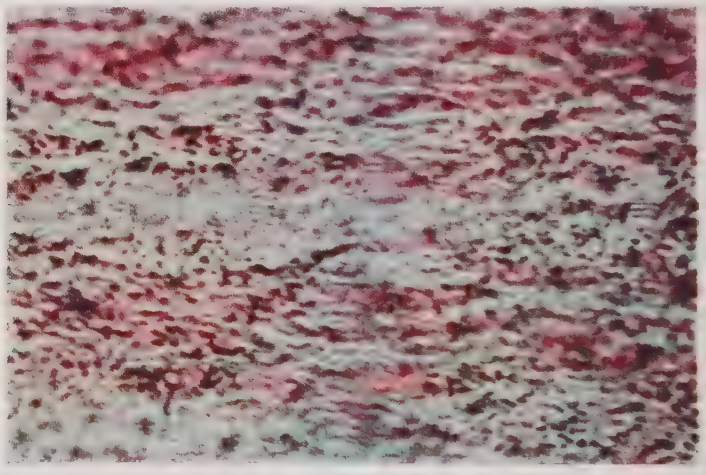
Abb. 21 Eine andere Stelle des gleichen Prüfkörpers wie in Abb. 20, stärker gedehnt
Zwischen den im unteren Bildteil sichtbaren Teilchen ist eine Vakuole entstanden

Die Herausgeber und der Verfasser danken der Firma Ernst Leitz G.m.b.H. in Wetzlar für die freundliche Zurverfügungstellung der Farbklischees, Abb. 20—24, zur Wiedergabe dieser Aufnahmen.

0 10 20 30 40 Mikron

← Dehnungsrichtung →

Abb. 22 Diese Aufnahme zeigt Spannungszonen um Flammrußteilchen im gedehnten Vulkanisat bei stärkster Vergrößerung
Das Charakteristische ist hier, daß die Spannungszonen eine ganz andere Gestalt als bei großen Teilchen annehmen. Um jedes Rußteilchen bildet sich eine Zone geringerer Spannung aus. Diese Aufnahme bestätigt sehr schön die theoretischen Überlegungen. Derartige Fotografien sind äußerst schwierig herzustellen. Der Prüfkörper ist ungedehnt 14 Mikron stark. Er besteht aus 3 Schichten, von denen nur die mittlere die Rußteilchen nebeneinander führt



0 10 20 30 40 Mikron

← Dehnungsrichtung →

Abb. 23 Ein ähnlicher Prüfkörper mit Flammruß, etwas stärker gedehnt
Man erkennt schön die Herausbildung ganzer „Straßen" geringerer Spannung um benachbarte Teilchen. Diese Abbildung ist eine sehr instruktive qualitative Demonstration

0 10 20 30 40 Mikron

← Dehnungsrichtung →

Abb. 24 Spannungsoptische Aufnahme von Titanweißteilchen unter den gleichen Bedingungen wie der Flammruß in Abb. 23
Das Charakteristische ist hier, daß die geringen Oberflächenkräfte des Titanweißkristalls keine sichtbaren Zonen geringerer Spannung mehr verursachen. Die Abbildung zeigt sehr schön, wie der vulkanisierte Kautschuk bei Deformation die Teilchen eines typisch inaktiven, feinteiligen Füllstoffs ohne nennenswerte Hemmung gewissermaßen „umfließt"

geprägter Spannungsmaxima bereits bei Füllstoffteilchen dieser Größenordnung weitgehend verhindert.

Man kann die Ergebnisse dieser qualitativen Untersuchungen wie folgt zusammenfassen: Bei Teilchengrößen von mehreren μ an aufwärts gestattet das molekulare Netzwerk des vulkanisierten Kautschuks die Entstehung von Zonen höherer Spannung in Dehnungsrichtung. Bei steigender Teilchengröße werden diese Zonen immer ausgeprägter. Die Wirkung mehr oder weniger großer Verbindungskräfte zwischen Teilchen und Kautschuk wird unter anderem sichtbar durch eine später oder früher einsetzende Vakuolenbildung.

Bei Teilchengrößen von weniger als 0,5 μ verhindert das molekulare Netzwerk des vulkanisierten Kautschuks am Teilchen die Ausbildung ausgeprägter Spannungsmaxima in Dehnungsrichtung. Daher treten hier keine Vakuolen mehr auf. Die Wirkung stärkerer oder schwächerer Verbindungskräfte zwischen Teilchen und Kautschuk äußert sich hier in der Entstehung mehr oder weniger ausgeprägter Zonen geringerer Spannung um das Teilchen.

Bei einem Füllstoff, der nicht doppelbrechend ist und dessen Brechungsindex dem des Kautschuks sehr nahe liegt, darf man erwarten, daß er die Messung der Doppelbrechung des umgebenden Kautschuks nicht wesentlich beeinträchtigt. Das setzt allerdings voraus, daß die Füllstoffteilchen bei den Spannungen, unter die sie gesetzt werden, noch als praktisch isotrop angesehen werden können. Das ist der Fall, solange man die Füllstoffteilchen im Vergleich zum umgebenden Kautschuk als starre Körper ansehen kann. Die im Inneren der Füllstoffteilchen auftretenden optischen Spannungs-Anisotropien sind daher neben denen des Kautschuks zu vernachlässigen, solange keine allzu hohen Deformationen betrachtet werden. Füllstoffe, die diesen Anforderungen in optischer Beziehung genügen, sind Aerosil, Silteg AS 5, mit geringer Abweichung auch kieselsaure Kreide und einige mehr.

Bei Prüfkörpern mit diesen Füllstoffen darf man also erwarten, daß man trotz ihrer Gegenwart noch die Spannungsdoppelbrechung des deformierten Kautschuks messen kann.

Wie zuvor geschildert, ist der Kautschuk im Innern eines gedehnten, mit Füllstoffen beschwerten Vulkanisates verschieden stark deformiert. Durchquert ein aus dem Polarisator kommendes Strahlenbündel einen solchen Prüfkörper, so wird der gemessene Gangunterschied durch alle getroffenen Spannungszonen im Kautschuk bewirkt sein. Zur Berechnung der „mittleren" Doppelbrechung muß man also lediglich die auf den Strahlenweg im Kautschuk entfallende Wegstrecke in Anrechnung bringen und die unter Belastung gemessene Prüfkörperstärke auf den im Kautschuk zurückgelegten Weg reduzieren. Die so gewonnene Doppelbrechung eines gefüllten Vulkanisats wird „reduzierte Doppelbrechung" genannt und ist analog der Gl. (5) wie folgt auszudrücken:

$$\frac{\Gamma}{(b-\Delta b)\cdot\beta} = (n_1 - n_2)_{red} \,. \tag{20}$$

Auf Grund der im ersten Abschnitt behandelten Beziehungen läßt sich nun sehr einfach die Kraft ermitteln, die zur Deformation des Kautschuks in einem mit Füllstoff beschwerten Vulkanisat erforderlich ist. Diese „Kautschukdeformationskraft" sei mit P_K bezeichnet. Man kann sie durch Einsetzen der reduzierten Doppelbrechung sowie der reduzierten Prüfkörperschnittfläche in Gl. (4) berechnen aus:

$$\frac{(n_1 - n_2)_{red}\,(b-\Delta b)\,(c-\Delta c)\cdot\beta}{P_K} = K_1 . \tag{21}$$

Daraus folgt sofort wieder (durch Kombination mit (20)) die ursprüngliche Beziehung (6); formal tritt lediglich der Index K neu hinzu:

$$\frac{P_K}{(c-\Delta c)} = \frac{1}{K_1}\cdot\Gamma . \tag{22}$$

Mit der Beziehung (22) hat man ein bequemes Hilfsmittel, die Kautschukdeformationskraft zu berechnen. Diese stellt, um es zu wiederholen, den Teil der Gesamtkraft P dar, der zur Deformation des Kautschuks in einem gefüllten Vulkanisat erforderlich ist. Die restliche Kraft wird benötigt, um den Füllstoff unter Spannung zu setzen. Sie wird als Füllstoffspannkraft sinngemäß mit P_F bezeichnet. Dann gilt:

$$P = P_K + P_F . \tag{23}$$

Man könnte diese Füllstoffspannkraft auf die geschnittene Füllstofffläche beziehen und eine mittlere Füllstoffspannung bestimmen. Es erweist sich jedoch als sinnvoller, den Anteil der makroskopischen Kraft P_F für ein mittleres Füllstoffteilchen zu berechnen. Dazu definiert man [analog Gl. (19)] P_F als die Kraft, die außer der Kautschukdeformationskraft erforderlich ist, um das einem einzigen Füllstoffteilchen im Mittel zugeordnete Volumen Vulkanisat in dem betrachteten Spannungszustand zu halten. Dann ist:

$$P_F = \frac{(P - P_K)\sqrt{3}\,d^2}{(b-\Delta b)\,(c-\Delta c)\cdot 4} . \tag{24}$$

Bezieht man diese Kraft p_F auf die Oberfläche des betrachteten Teilchens, so resultiert eine Spannung, die als charakteristische Größe für den Zusammenhalt zwischen Kautschuk und Füllstoff gelten kann, da alle am Teilchen angreifenden Kräfte auf die Teilchenoberfläche bezogen sind. Würde man lediglich einen Füllstoff, der aus Kugeln einheitlicher Größe besteht, betrachten, so könnte man die Teilchenoberfläche direkt aus dem Radius berechnen. Da man es aber in Wirklichkeit mit Stoffen zu tun hat, die weder genau kugelförmig noch von einheitlicher Größe sind, ist es angebracht, diesem Umstand durch Einführung eines Faktors Rechnung zu tragen.

Zu diesem Zwecke werden folgende Definitionen eingeführt:

O_m = mittlere Oberfläche eines Teilchens, d. h. Summe der Oberflächen aller Teilchen dividiert durch die Anzahl der Teilchen;

V_m = mittleres Teilchenvolumen, d. h. Summe der Volumina aller Teilchen dividiert durch die Anzahl der Teilchen;

r = Radius einer Kugel vom Volumen V_m (Vergleichskugel);

ε = Form- und Verteilungsfaktor, der durch Division der mittleren Oberfläche O_m durch die Oberfläche der Vergleichskugel errechnet wird.

Daher gilt:

$$\varepsilon = \frac{O_m}{4\,\pi\,r^2} = \frac{O_m \cdot r}{3 V_m}. \qquad (25)$$

Formal wird also jede Abweichung der vorherrschenden Teilchenform von der Kugelgestalt den Faktor ε wachsen lassen, während andererseits jede Größenverteilung den Faktor ε verkleinert. Man kann also die am meisten interessierende Spannung — nämlich die Füllstoffspannkraft für ein Teilchen bezogen auf die Teilchenoberfläche — aus den Gl. (16), (24) und (25) herleiten:

$$\frac{p_F}{O_m} = \frac{(P - P_K)\sqrt{3}\,d^2}{(b - \Delta b)(c - \Delta c)\cdot 4 \cdot 4\,\pi \left(\frac{3 V_m}{4\,\pi}\right)^{2/3} \cdot \varepsilon} = \frac{(P - P_K)\cdot 0{,}1128}{(b - \Delta b)(c - \Delta c)\sqrt[3]{a^2}\cdot \varepsilon}. \qquad (26)$$

Die Anwendung dieser Formel setzt eine sehr genaue Kenntnis der Teilchenformen sowie der Größenverteilung eines Füllstoffs voraus. Dieser Voraussetzung kann bei feinteiligen Stoffen wohl nur durch die rechnerische Auswertung zuverlässiger elektronenmikroskopischer Aufnahmen entsprochen werden, die nicht immer zur Verfügung stehen. Aus diesem Grunde sei eine einfacher anzuwendende Formel angegeben, mit der sich die Verhältnisse ebenfalls verfolgen lassen, obwohl man auf die definierte Teilchenoberfläche — und damit auf die Kenntnis der absoluten Größe der Oberflächenkräfte — verzichtet:

$$\frac{p_F}{r^2} = \frac{(P - P_K)\sqrt{3}\,d^2}{(b - \Delta b)(c - \Delta c)\,4 r^2} = \frac{(P - P_K)\cdot 1{,}417}{(b - \Delta b)(c - \Delta c)\sqrt[3]{a^2}}. \qquad (27)$$

Da nach den vorangestellten Definitionen das Verhältnis d/r bzw. d^2/r^2 allein aus der Konzentration zu errechnen ist, bereitet die Bestimmung der Spannung p_F/r^2 bei Kenntnis der Prüfkörperabmessungen und der Gesamtlast sowie der Kautschukdeformationskraft keine besonderen Schwierigkeiten.

Da sich die Gl. (26) und (27) nur durch einen Faktor unterscheiden, der bei Vulkanisaten mit demselben Füllstoff als hinreichend konstant angesehen werden darf, so bekommt man nach (27) bei Vulkanisaten mit verschiedenen Konzentrationen gleichen Füllstoffs Relativ-Werte, die man untereinander vergleichen kann.

Aus den qualitativen Betrachtungen ging hervor, daß bei Deformation eines gefüllten Vulkanisats jedes Füllstoffteilchen vermöge der an seiner Oberfläche wirksamen Kräfte den Kautschuk in seiner Umgebung mehr oder weniger stark festhält. Die Aufspaltung der Gesamtkraft P in eine Kautschukdeformationskraft P_K und eine Füllstoffspannkraft P_F besagt nichts anderes, als daß die gesamte, äußerlich als Dehnung in Erscheinung tretende Kautschukdeformation von der Kraftkomponente P_K verursacht wird. Die Tatsache, daß der als Gesamtdehnung äußerlich in Erscheinung tretende Wert $\Delta l/l$ dabei lokal unter- und auch überschritten wird, ändert grundsätzlich nichts an dieser Vorstellung. Solange keine Vakuolen auftreten, kann man daher die Gl. (1) für gefüllte Vulkanisate wie folgt modifizieren:

$$\frac{P_K}{(b - \Delta b)(c - \Delta c)\cdot \beta} = \frac{\Delta l}{l} \cdot K_2. \qquad (28)$$

Diese Gleichung gilt nur solange, wie der Kautschuk maximal nicht stärker deformiert ist, als dem Bereich I (vgl. Abb. 5) entspricht. Unter Einbeziehung der Relaxationserscheinungen, die anschließend näher besprochen werden, lautet dieselbe Beziehung (siehe auch Gl. (13)):

Tabelle 1

Versuchsbezeichnung	$\frac{P}{b \cdot c}$ in $\frac{kg}{cm^2}$	Dehnung in % nach 100 sek	Dehnung in % nach 1000 sek	Dehnung in % nach 10000 sek	$(n_1 - n_2)$ red $\cdot 10^5$ nach 100 sek	P_F in g nach 100 sek	$(b - \Delta b) \cdot (c - \Delta c)_{100} \cdot 10^3$ in cm^2	$(K_2)_{100}$ in $\frac{kg}{cm^2}$	$(K_2)_{1000}$ in $\frac{kg}{cm^2}$	$(K_2)_{10000}$ in $\frac{kg}{cm^2}$	$\left(\frac{p_F}{r^2}\right)_{100}$ in $\frac{kg}{cm^2}$	$\left(\frac{p_F}{r^2}\right)_{1000}$ in $\frac{kg}{cm^2}$	$\left(\frac{p_F}{r^2}\right)_{10000}$ in $\frac{kg}{cm^2}$
AS 5/10	4,71	41,9	42,6	43,3	110,0	7,5	6,36	12,8	12,9	13,1	12,4	11,9	11,6
AS 5/10	7,12	80,2	81,6	83,0	213,5	10,8	4,96	13,0	12,9	12,8	22,8	23,8	23,2
AS 5/10	9,64	106,0	110,3	114,6	352,0	12,0	4,18	16,2	16,1	16,3	30,1	29,7	28,5
AS 5/20	3,56	26,4	28,8	31,2	51,6	14,7	6,64	9,5	9,2	9,0	16,2	15,7	14,8
AS 5/20	4,41	43,0	46,4	50,0	86,6	16,1	6,18	9,9	10,1	10,3	19,1	17,4	15,7
AS 5/20	7,43	99,0	108,0	117,0	223,0	19,3	4,12	11,0	10,8	10,5	34,3	31,8	29,2
AS 5/30	3,48	27,0	32,5	38,0	43,6	16,9	7,04	7,9	7,2	6,8	13,7	13,9	14,2
AS 5/30	4,46	46,0	54,0	62,0	72,9	21,6	5,91	7,7	7,5	7,3	20,8	20,1	19,4
AS 5/30	7,00	98,0	113,0	129,0	191,0	24,2	4,40	9,5	9,6	9,6	31,3	27,6	23,8
AS 5/30	9,40	107,0	116,0	126,0	254,0	33,2	4,32	11,6	13,1	—	43,7	36,4	—
AS 5/40	3,48	8,2	9,2	10,1	19,4	23,3	8,32	11,6	11,1	10,9	13,9	13,7	13,6
AS 5/40	4,47	9,3	10,7	12,1	26,4	31,6	7,71	13,8	13,1	12,7	20,2	19,9	19,7
AS 5/40	7,04	27,0	31,3	35,6	62,3	42,4	6,86	11,3	10,5	10,3	30,6	30,3	29,8
AS 5/40	7,16	25,4	30,0	34,2	61,4	42,7	6,82	11,8	11,5	11,4	30,9	30,4	30,1
AS 5/40	9,86	67,5	82,0	96,0	179,7	43,6	4,79	13,0	13,0	13,7	45,0	43,5	40,4
AS 5/60	4,79	2,4	3,5	4,8	7,8	37,7	8,19	15,9	11,3	8,9	18,0	18,0	18,1
AS 5/60	6,88	5,2	7,3	9,6	13,5	55,9	8,00	12,7	10,2	8,8	27,4	27,7	28,0
AS 5/60	9,61	13,6	20,2	31,0	26,9	72,1	7,68	9,7	8,3	7,9	36,8	37,6	39,8
K'kr/10	3,52	23,5	24,4	25,5	80,6	3,9	7,06	16,7	16,4	16,0	5,1	5,4	5,6
K'kr/10	4,57	31,4	31,9	32,4	107,4	6,7	6,75	16,7	16,7	16,6	9,2	9,1	8,6
K'kr/10	7,20	94,0	98,0	104,0	268,0	6,6	4,34	13,9	13,6	13,2	14,0	14,4	13,2
K'kr/10	9,42	139,0	151,0	162,0	421,0	8,5	3,71	14,8	—	—	21,2	—	—
K'kr/20	3,51	25,4	25,8	26,6	70,2	8,2	6,96	13,5	13,5	13,4	8,8	8,4	7,9
K'kr/20	4,80	33,5	34,6	35,8	106,0	9,4	6,46	15,4	15,4	15,5	10,9	11,1	10,9
K'kr/20	7,36	75,0	79,0	83,0	237,0	13,4	4,10	15,1	15,5	15,2	22,9	19,8	19,1
K'kr/20	9,36	107,5	111,5	117,0	369,0	15,2	4,02	16,7	17,3	17,3	29,1	25,9	23,9
K'kr/30	3,52	15,5	16,0	16,5	63,6	10,3	7,29	20,6	19,6	19,5	8,9	8,8	8,5
K'kr/30	4,86	31,4	32,2	33,0	99,0	13,2	6,25	15,4	15,6	15,7	13,1	13,1	13,0
K'kr/30	7,24	47,9	49,2	50,5	142,0	20,9	6,35	14,5	14,9	15,2	20,3	20,3	20,3
K'kr/30	9,60	71,5	74,5	79,5	271,0	22,9	4,86	18,5	18,9	18,7	29,0	28,1	27,1
K'kr/40	3,58	16,0	16,8	17,6	54,7	12,7	7,58	16,7	16,2	15,8	8,8	8,7	8,6
K'kr/40	4,70	23,6	24,0	24,8	89,6	16,5	6,87	18,5	18,3	17,8	12,6	12,6	12,6
K'kr/40	6,84	44,4	45,5	48,2	123,3	25,1	6,75	13,6	14,2	14,2	19,5	18,4	17,8
K'kr/40	9,94	74,4	78,0	82,8	263,0	28,9	4,65	17,3	16,8	16,1	32,5	32,6	33,4
K'kr/60	3,58	11,2	11,4	11,8	45,8	17,1	7,20	20,0	19,9	19,3	10,1	9,9	10,0
K'kr/60	4,75	24,6	26,8	29,2	67,3	20,5	7,38	13,3	12,8	12,5	11,8	12,0	12,3
K'kr/60	7,24	29,5	30,6	32,2	121,2	31,6	5,95	20,1	20,2	20,1	22,5	21,8	21,1
K'kr/60	7,14	31,9	34,4	36,8	109,0	31,2	6,70	16,7	16,0	15,9	19,7	19,7	19,8
K'kr/60	9,54	51,5	54,8	57,0	190,0	38,2	5,60	18,0	17,6	17,5	28,9	28,3	27,8

Fortsetzung Tabelle 1

Versuchsbezeichnung	$\frac{P}{b \cdot c}$ in $\frac{kg}{cm^2}$	Dehnung in % nach 100 sek	Dehnung in % nach 1000 sek	Dehnung in % nach 10000 sek	$(n_1 - n_2)$ red $\cdot 10^5$ nach 100 sek	P_F in g nach 100 sek	$(b - \Delta b) \cdot (c - \Delta c)_{100} \cdot 10^3$ in cm^2	$(K_2)_{100}$ in $\frac{kg}{cm^2}$	$(K_2)_{1000}$ in $\frac{kg}{cm^2}$	$(K_2)_{10000}$ in $\frac{kg}{cm^2}$	$\left(\frac{p_F}{r^2}\right)_{100}$ in $\frac{kg}{cm^2}$	$\left(\frac{p_F}{r^2}\right)_{1000}$ in $\frac{kg}{cm^2}$	$\left(\frac{p_F}{r^2}\right)_{10000}$ in $\frac{kg}{cm^2}$
K'kr/80	3,51	9,5	9,9	10,7	39,4	18,4	7,99	20,3	20,3	19,6	8,7	8,7	8,7
K'kr/80	4,77	16,2	17,5	18,9	59,6	23,9	7,20	17,9	16,8	16,0	12,4	12,4	12,4
K'kr/80	7,31	24,9	25,7	27,3	105,2	35,3	6,28	20,6	20,7	20,1	21,1	20,2	21,1
K'kr/80	9,64	47,0	49,0	54,0	161,0	44,5	5,91	16,7	17,1	16,4	28,3	27,4	26,7
Calsil 40	3,38	9,3	9,8	10,3	36,8	18,5	7,95	19,3	18,9	18,5	11,4	11,1	11,0
Calsil 40	5,82	42,5	45,5	48,4	80,8	28,1	6,60	9,3	9,3	9,2	20,9	19,9	19,7
Calsil 40	7,97	36,4	38,4	40,2	118,0	38,8	6,44	15,8	16,0	16,5	29,5	28,5	27,3
Aerosil 10	3,63	25,3	25,9	26,4	74,5	6,3	7,00	14,4	14,4	14,4	10,0	9,8	9,6
Aerosil 10	4,74	25,9	26,2	27,3	97,1	8,0	7,08	18,3	18,4	18,3	11,3	11,5	10,8
Aerosil 10	6,76	56,7	57,8	59,2	177,0	11,6	5,89	15,2	15,5	15,7	21,8	20,3	18,8
Aerosil 10	9,38	97,5	102,5	109,0	329,0	13,1	4,37	16,5	16,6	16,4	33,2	28,0	25,0
Aerosil 20	3,66	17,0	18,1	19,1	57,2	12,6	7,06	16,4	15,9	15,5	12,5	12,1	11,7
Aerosil 20	4,80	28,7	30,7	32,8	82,2	15,2	6,80	14,0	13,8	13,6	15,6	14,9	14,3
Aerosil 20	7,03	46,5	50,8	53,5	134,0	22,5	6,30	14,1	14,6	15,2	25,0	23,5	22,2
Aerosil 20	9,60	91,0	97,0	106,0	294,0	23,3	4,34	15,8	15,9	15,8	37,6	36,8	35,1
Aerosil 30	3,72	8,6	10,4	12,6	23,4	22,7	7,76	13,3	11,9	10,5	16,7	16,6	16,5
Aerosil 30	4,95	17,5	20,7	24,0	35,6	29,6	6,84	9,9	9,4	9,0	24,8	24,3	23,6
Aerosil 30	6,94	43,0	46,5	55,0	81,9	37,2	6,54	9,3	9,9	9,5	32,5	31,5	30,5
Aerosil 30	9,06	159,0	185,0	211,0	317,0	28,5	3,80	9,7	9,9	—	42,8	36,5	—
Aerosil 30	9,48	153,0	176,0	200,0	351,0	29,2	3,70	11,2	12,0	—	48,6	39,8	—
Aerosil 40	3,49	0,8	0,9	1,0	6,3	28,3	8,64	37,4	36,1	36,3	15,9	16,0	15,9
Aerosil 40	4,66	3,9	3,9	3,9	10,8	36,3	8,33	13,6	13,6	13,5	21,2	21,3	21,3
Aerosil 40	6,82	11,8	12,7	14,0	40,3	46,7	8,01	16,6	17,5	17,3	28,3	27,7	27,1
Aerosil 40	9,60	31,0	38,0	45,0	95,1	53,9	6,70	15,0	15,7	16,1	39,1	36,0	33,3
Aerosil 40	11,87	52,0	64,0	77,0	150,0	61,1	6,16	14,1	14,2	14,2	48,2	46,9	44,9
Aerosil 40	14,14	64,0	78,0	103,0	202,0	75,0	5,43	15,4	16,4	16,5	67,0	69,1	62,2
Aerosil 40	21,30	180,0	204,0	229,0	847,0	70,0	3,16	—	—	—	107,5	—	—

Die in dieser Tabelle aufgeführten Meßdaten sind durch Beobachtung von einzeln vulkanisierten Prüfkörpern in Dauerbelastungsversuchen mit frei hängendem Gewicht bei Zimmertemperatur ermittelt. Die Werte wurden auf gleiche Zeiten interpoliert.

$$\frac{(P_K)_t}{[(b - \Delta b)(c - \Delta c)]_t \cdot \beta} = \left(\frac{\Delta l}{l}\right)_t \cdot (K_2)_t. \quad (29)$$

Es sei an dieser Stelle daran erinnert, daß die Größe K_2 den Vulkanisationsgrad bei ungefüllten Vulkanisaten ausgedrückt hat, und zwar war K_2 die Spannung in kg/cm² (Belastungsquerschnitt), die erforderlich war, um das betreffende Vulkanisat auf 100% Dehnung ($\Delta l/l = 1$) zu halten. Man kann beim vulkanisierten Naturkautschuk K_2 als ein Maß für den aus Abbau und Vulkanisation resultierenden Vernetzungsgrad ansehen, solange kein Füllstoff zugegen ist. Bei Gegenwart eines Füllstoffs wird man diesen Begriff weiter fassen müssen, da durch den mehr oder weniger festen Zusammenhang zwischen Teilchenoberfläche und angrenzendem Kautschuk an der Grenzfläche neue Vernetzungspunkte für den Kautschuk entstehen.

Sofern man also bei füllstoffbeschwerten Vulkanisaten aus optischen und mechani-

schen Meßwerten die den Vernetzungsgrad charakterisierende Größe K_2 errechnet, muß man bedenken, daß der Vernetzungsgrad jetzt mehrere Ursachen hat.

Zur bequemeren Rechnung kann man die Gl. (20), (22) und (29) kombinieren und erhält die zeitabhängige Größe $(K_2)_t$, die den Vernetzungsgrad füllstoffbeschwerter Vulkanisate für Deformationen innerhalb des Bereiches I kennzeichnet, als:

$$(K_2)_t = \frac{[(n_1 - n_2)_{red}]_t}{K_1 \cdot \left(\frac{\Delta l}{l}\right)_t} \qquad (30)$$

Tabelle 2

Mischungs-Zusammensetzung (Gewichts-Teile)	B	AS 5/10	AS 5/20	AS 5/30	AS 5/40	AS 5/60
			Versuchsbezeichnungen			
First Latex Crepe	100,00	↓	↓	↓	↓	↓
Zinkoxyd aktiv	2,00					
Vulkazit CZ	1,25					
Schwefel	2,50					
Silteg AS 5	—	10,00	20,00	30,00	40,00	60,00
Summe Gew.-Teile	105,75	115,75	125,75	135,75	145,75	165,75
Summe Volumen-Teile (vulk.)	110,98	116,76	121,36	126,83	131,18	141,55
spez. Gew. (vulk.)	0,953	0,991	1,036	1,070	1,111	1,171
α	0,0000	0,0495	0,0855	0,1250	0,1540	0,2160
β	1,0000	0,9505	0,9145	0,8750	0,8460	0,7840
Teilchen-Abstand im Mittel in Mikron (d), aus V_m u. α errechnet nach Gl. (16)	∞	0,49	0,40	0,36	0,33	0,30

Für Silteg AS 5 ergaben sich aus Elektronenaufnahmen Näherungswerte für

$O_m = 700 \cdot 10^{-12}$ cm², $V_m = 40 \cdot 10^{-16}$ cm³, $\varepsilon = 0{,}5$ bis 0,6.

Die Angaben für O_m, V_m und ε sind auf Grund mehrerer elektronenmikroskopischer Aufnahmen gewonnen. Man beobachtet fast nur runde Teilchen und einige mutmaßliche Zusammenballungen. Die Teilchen wurden im Kautschuk dispergiert, nach vorangegangenem Mischprozeß beobachtet. Die Angaben können nur Näherungswerte darstellen. Bei der Berechnung von α und β wurde die Grundmischung B zur Vereinfachung als ganz aus vulkanisiertem Kautschuk bestehend aufgefaßt.

Tabelle 3

Mischungs-Zusammens. (Gew.-Teile)	B	AERO 10	AERO 20	AERO 30	AERO 40
		Versuchsbezeichnungen			
First Latex Crepe	100,00	↓	↓	↓	↓
Zinkoxyd aktiv	2,00				
Vulkazit CZ	1,25	1,75	2,00	2,25	2,50
Schwefel	2,50	2,50	2,75	2,75	3,00
Aerosil	—	10,00	20,00	30,00	40,00
Summe Gew.-Teile	105,75	116,25	126,75	137,00	147,50
Summe Vol.-Teile (vulk.)	110,98	116,83	121,99	126,66	131,81
spez. Gew. (vulk.)	0,953	0,995	1,039	1,082	1,119
α	0,0000	0,0501	0,0903	0,1238	0,1580
β	1,0000	0,9499	0,9097	0,8762	0,8420
Teilchen-Abstand im Mittel aus V_m und α errechnet in Mikron (d)	∞	0,105	0,087	0,078	0,072

Für Aerosil ergaben sich aus Elektronenaufnahmen Näherungswerte für

$O_m = 68 \cdot 10^{-12}$ cm²

$V_m = 0{,}42 \cdot 10^{-16}$ cm³

$\varepsilon = 1{,}1$ bis 1,3

Die Angaben für O_m, V_m und ε sind Näherungswerte, welche durch Auswertung mehrerer elektronenmikroskopischer Aufnahmen gewonnen wurden. Es wurden im wesentlichen längliche, kettenähnliche Teilchen beobachtet, außerdem auch einige sehr viel größere, runde, mutmaßliche Zusammenballungen. Die Teilchen wurden nach vorangegangenem Mischprozeß im Kautschuk dispergiert beobachtet. Bei der Berechnung von α und β wurde die Grundmischung mit ihren Abwandlungen im Beschleuniger- und Schwefel-Gehalt vereinfachend als ganz aus vulkanisiertem Kautschuk bestehend aufgefaßt.

Tabelle 4

Mischungs-Zusammensetzung (Gewichts-Teile)	Versuchsbezeichnungen						
	B	K'kr/10	K'kr/20	K'kr/30	K'kr/40	K'kr/60	K'kr/80
First Latex Crepe	100,00	↓	↓	↓	↓	↓	↓
Zinkoxyd aktiv	2,00						
Vulkazit CZ	1,25						
Schwefel	2,50						
Kieselsaure Kreide	—	10,00	20,00	30,00	40,00	60,00	80,00
Summe Gew.-Teile	105,75	115,75	125,75	135,75	145,75	165,75	185,75
Summe Volumenteile (vulkanisiert)	110,98	115,75	118,63	122,30	126,74	134,76	141,79
spez. Gew. (vulk.)	0,953	1,00	1,06	1,11	1,15	1,23	1,31
α	0,0000	0,0413	0,0645	0,0926	0,1243	0,1765	0,2173
β	1,0000	0,9587	0,9355	0,9074	0,8757	0,8235	0,7827
Teilchen-Abstand im Mittel aus V_m und α errechnet in Mikron (d)	∞	5,4	4,6	4,1	3,7	3,3	3,1

Für kieselsaure Kreide ergaben sich aus lichtmikroskopischen Messungen für

$$O_m = 4{,}27 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}^2$$
$$V_m = 4{,}48 \cdot 10^{-12}\ \text{cm}^3$$
$$\varepsilon = 0{,}33$$

Die Angaben für O_m, V_m und ε wurden durch Ausmessen einer ganzen Serie von lichtmikroskopischen Aufnahmen bei verschiedenen Vergrößerungen ermittelt. Die Teilchen lagen alle im optisch auflösbaren Bereich und zeigten im wesentlichen runde Formen; ganz wenige längliche Teilchen wurden auch beobachtet. Bei der Berechnung von α und β wurde die Grundmischung vereinfachend als nur aus vulkanisiertem Kautschuk bestehend aufgefaßt.

Belastet man ein Vulkanisat, das mit Füllstoff beschwert ist, durch eine konstant wirkende Kraft, so beobachtet man eine Dehnungszunahme, die erheblich schneller als bei einem ungefüllten Vulkanisat vonstatten geht. Solange sich die Deformation im Bereich I abspielt, kann diese Dehnungszunahme — wie Gl. (29) zeigt — nur durch eine Zunahme von $(P_K)_t$ oder eine Abnahme von $(K_2)_t$ oder durch beide Vorgänge zugleich bedingt sein. Die durch die Erschlaffung des Kautschuks bewirkte zeitliche Änderung des $(K_2)_t$-Wertes, wie sie bei ungefüllten Vulkanisaten auftritt, kann man quantitativ abschätzen. Eine darüber hinausgehende Änderung des $(K_2)_t$-Wertes muß also durch den Füllstoff bewirkt sein.

Die spannungsoptische Analyse des Deformationsvorganges gestattet nun bei füllstoffhaltigen Vulkanisaten, einerseits die Teilchenbelastung und andererseits den Vernetzungsgrad des Kautschuks an Hand der Größen p_F/r^2 und K_2 zu verfolgen. Da diese Größen — wie sich zeigen wird — unter anderem auch zeitabhängig sind, empfiehlt es sich, diese Abhängigkeit durch einen Hinweis anzudeuten. Die Gl. (23) ist daher durch einen Index t zu erweitern:

$$(P)_t = (P_K)_t + (P_F)_t . \qquad (31)$$

Solange nun die Zeiteinwirkung bei konstanter Last experimentell studiert wird — $(P)_t$ also konstant ist — erfolgt ein Ausgleich zwischen Kautschukdeformationskraft $(P_K)_t$ und Füllstoffspannkraft $(P_F)_t$ dergestalt, daß einer zeitlichen Abnahme der letzteren eine gleich große zeitliche Zunahme der ersteren gegenübersteht. Das Studium dieser zeitlichen Veränderungen kann am besten an Hand einer Serie von Dauerbelastungsversuchen mit verschiedener Last erfolgen, da dann eine definierte Zeitbestimmung möglich ist. Hier wird die Zeit vom Eintritt der Belastung bis zum Zeitpunkt der Messung berücksichtigt. Da die Messungen für Dehnung, Stärke, Breite und Gangunterschied immer wiederholt nacheinander erfolgten, und bei jeder Messung die Zeit vermerkt wurde, konnten alle diese Werte graphisch auf gleiche Zeiten interpoliert werden. Die diesbezüglichen Versuchsdaten sind in Tab. 1 verzeichnet. Angaben über Mischungsbestandteile, Füllstoffkonzentrationen, Teilchenformen, -größen und -abstände findet man in den Tab. 2—4.

Zu der Tab. 1 muß ergänzend bemerkt werden, daß die Prüfkörper zwar alle gleichartig hergestellt und vulkanisiert wurden (20 Minuten bei 143° C), daß aber trotzdem durch die Herstellung

bedingte Unterschiede im Vulkanisationsgrad offenbar vorhanden sind. Diese Schwankungen lassen sich bei sehr dünnen, in einer Stahlform vulkanisierten Platten kaum vermeiden. Da man diese Unterschiede aber an den Meßwerten erkennt, kann man die Resultate dennoch auswerten. Die Tab. 1 dient in erster Linie dazu, die zeitbedingten Änderungen des Vulkanisationsgrades und der Teilchenbelastung bei konstanter Last aufzuzeigen. Diese Abhängigkeit wurde — wie ebenfalls die Tabellen zeigen — für verschiedene Belastungen und Füllstoffkonzentrationen untersucht.

Da nun verschiedene Prüfkörper der gleichen Mischung herstellungsbedingte Vulkanisationsunterschiede aufweisen können, ist es nicht ratsam, deformationsbedingte Änderungen des K_2-Wertes aus den Angaben der Tab. 1 für verschiedene Belastungen zu entnehmen. Diese sehr interessanten Änderungen gehen aus später beschriebenen Messungen mit steigender Last am gleichen Prüfkörper viel deutlicher hervor.

Als wichtigstes Ergebnis darf aus den in Tab. 1 angeführten Messungen gefolgert werden, daß die Belastung p_F eines Füllstoffteilchens bei erstmaliger isothermer Deformation des Prüfkörpers der äußeren Last

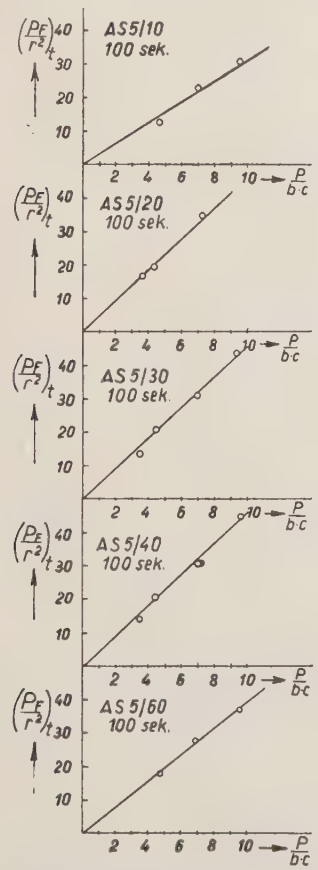


Abb. 25 Graphische Darstellung der Proportionalität zwischen Teilchen-Belastung und äußerer Last, nach 100 Sekunden, dargestellt an Meßwerten $(p_F/r^2)_{100}$ und $P/(b \cdot c)$ nach Tab. 1 (Die Werte der Tab. 1 lassen für die anderen Füllstoffe ebenfalls eine Proportionalität erkennen)

P annähernd proportional ist, sofern die Zeit, die zwischen dem Eintritt der Deformation und der Messung verstreicht, bei allen Versuchen gleich ist und die auftretende Kautschukdeformation den Bereich I nicht überschreitet. Um diesen Sachverhalt zu zeigen, wurden die $(p_F/r^2)_t$-Werte gegen die Belastung $P/b \cdot c$ in der Abb. 25 graphisch aufgetragen.

Die in der Abb. 25 gezeigte Proportionalität zwischen $(p_F/r^2)_t$ und $P/b \cdot c$ ist bei allen untersuchten Füllstoffen trotz ihrer großen Unterschiede in Teilchengröße, -form und Größenverteilung so deutlich, daß man hinter diesen Resultaten eine gewisse Gesetzmäßigkeit vermuten darf. Das gilt nur für die erste Deformation des Prüfkörpers.

Das Bestreben des Verfassers, die Teilchenspannung direkt aus mittlerer Kautschukdeformation, Vernetzungsgrad, geometrischen Daten und einer den Zusammenhalt zwischen Kautschuk und Teilchenoberfläche charakterisierenden Größe zu gewinnen, ist bisher erfolglos geblieben. Obwohl es offenbar ist, daß das Teilchen seine Spannung allein durch Umgebungseinflüsse erhält, ergeben sich größte Schwierigkeiten bei dem Versuch, diese Einflüsse so zu definieren, daß ein sinnvoller Zusammenhang mit den Experimenten nachgewiesen werden kann. Das liegt wahrscheinlich daran, daß das Teilchen auch seinerseits die Umgebung beeinflußt, d. h. es besteht vermutlich eine schwer zu durchschauende Wechselbeziehung zwischen Teilchen und Umgebung. Es ist jedoch möglich, auf Grund der Proportionalität zwischen Gesamtlast und Teilchenbelastung einen halbempirischen Zusammenhang zu formulieren. Bezeichnet man den Proportionalitätsfaktor mit A, so wird, wie in der Abb. 25 gezeigt ist, die Neigung der ausgezogenen Geraden durch A gekennzeichnet. Daher gilt:

$$\left(\frac{p_F}{r^2}\right)_t = (A)_t \cdot \frac{P}{b \cdot c}. \qquad (32)$$

Die Größe $(A)_t$ ist also ein Maß für die Spannung, die ein Füllstoffteilchen im Mittel bei definierter äußerer Last aufzunehmen imstande ist. Also deutet die Größe $(A)_t$ an, in wie starkem Maße ein Füllstoffteilchen seine Umgebung bei der Deformation behindert, und wie stark es sich selbst dabei spannt. Die Größe $(A)_t$ sagt jedoch nichts darüber aus, wie das Füllstoffteilchen diese Wirkung zustande bringt, ob große Kräfte auf eine kleine Teilchenoberfläche wirken oder umgekehrt. $(A)_t$ durchläuft in Abhän-

gigkeit von der Konzentration ein Maximum, dessen Lage und Intensität mit den Füllstoffen variiert (z. B. tritt dieses Maximum bei kieselsaurer Kreide kaum hervor, dagegen wird es bei AS 5 und Aerosil deutlicher).

Aus den Gl. (32), (31), (27) und (29) ergibt sich für den Spannungszustand eines füllstoffbeschwerten Vulkanisates im ersten Stadium der Deformation:

$$\frac{P}{(b-\Delta b)\,(c-\Delta c)} = (K_2)_t \cdot \frac{\Delta l}{l} \cdot \frac{\beta}{1-\dfrac{(A)_t \cdot \sqrt[3]{\alpha^2}}{1{,}417\left(1+\dfrac{\Delta l}{l}\right)}} \cdot \tag{33}$$

und:

$$\frac{P}{b \cdot c} = \frac{(K_2)_t \cdot \dfrac{\Delta l}{l} \cdot \beta}{1+\dfrac{\Delta l}{l}-\dfrac{(A)_t}{1{,}417} \cdot \sqrt[3]{\alpha^2}} \cdot \tag{34}$$

Diese Gleichungen gelten nur für die erste Deformation in einem Bereich, in dem der Kautschuk maximal nicht stärker als im Bereich I deformiert ist. Die Gleichungen gehen für die Füllstoffkonzentration null ($\alpha = 0; \beta = 1$) in die entsprechenden Gl. (1) und (2) für füllstoffreie Vulkanisate über. In den Gl. (33) und (34) repräsentieren das $(K_2)_t$-Glied den Gesamtvernetzungsgrad des Kautschuks und der Ausdruck $(A)_t$ den Quotienten aus Teilchenspannung und äußerer Spannung, also gewissermaßen die Fähigkeit des Füllstoffteilchens, Spannung aufzunehmen.

Die Gl. (34) ergibt einen Kurventyp, der in Abb. 26 durch die ausgezogenen Kurven angedeutet ist. Die punktierten Fortsetzungen deuten an, daß der Bereich größerer Deformationen einer anderen Gesetzmäßigkeit folgt (Bereich II).

Die Gl. (33) und (34) folgen rechnerisch aus den eingeführten Definitionen. Beide Gleichungen haben Volumenkonstanz während der Deformation zur Voraussetzung. Eine genaue Nachrechnung der Meßergebnisse zeigt infolgedessen, daß die Gleichungen nur dann streng erfüllt werden, wenn die Meßwerte für Stärke, Breite und Dehnung dieser vorausgesetzten Volumenkonstanz auch tatsächlich entsprechen. Streuungen — insbesondere auf Grund der nicht sehr genau zu ermittelnden Stärke — sind also verständlich.

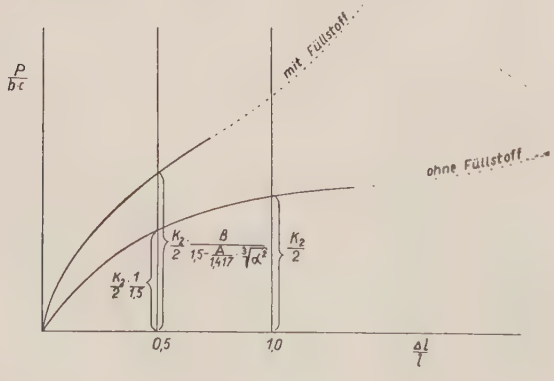


Abb. 26 Gl. (34) graphisch dargestellt.

Wichtig ist nun der Einfluß der Zeit auf die Teilchenspannung. Führt man die Versuche mit konstant gehaltener Dehnung durch, so zeigt sich, daß die zum Teil erheblich ins Gewicht fallende Abnahme der Gesamtlast mit der Zeit insbesondere bei den „aktiveren" Füllstoffen hauptsächlich durch die abklingende Spannung der Füllstoffteilchen bedingt ist. Daneben macht sich aber auch eine Erschlaffung des Kautschuks bemerkbar. Diese läßt sich auf Grund der im ersten Abschnitt gezeigten Abhängigkeit mit der Erschlaffung eines füllstofffreien Vulkanisates von gleichem (Kautschuk-) Querschnitt, gleichem Vernetzungsgrad und gleicher (Kautschuk-) Belastung quantitativ vergleichen. Die Tab. 5 zeigt diese Meßergebnisse und Vergleichsrechnungen (Tab. 5).

Die Tab. 5 zeigt nun, daß bei konstant gehaltener Dehnung die Relaxation eines füllstoffbeschwerten Vulkanisates (insbesondere bei „aktiver" Füllung) zum weitaus überwiegenden Teil auf die Entspannung der Füllstoffteilchen und nur in geringerem Maße auf die Erschlaffung des Kautschuks zurückzuführen ist. Letztere ist bei Gegenwart eines Füllstoffs stärker ausgeprägt als beim ungefüllten Vulkanisat. Es kann jedoch kein Zweifel darüber bestehen, daß die Spannung der Füllstoffteilchen zum Teil erheblich relaxiert. Wenn man die eingangs auf Grund der Vakuolenbildung und der qualitativen spannungsoptischen Analyse gebildeten Vorstellungen auf die in Tab. 5 gezeigte, quantitative spannungsoptische Analyse des Relaxationsvorganges anwendet, gelangt man zu der Einsicht, daß die durch Zeiteinwirkung bedingte Entspannung des Füllstoffteilchens nur durch ein Abgleiten des Kautschuks bewirkt sein kann. Während dieses Vorganges tritt ein gewisser Ausgleich zwischen den verschieden stark deformierten Zonen im Kautschuk ein. Grundsätzlich kann sich das Teilchen nur dann entspannen, wenn entweder der Kautschuk am Teilchen abgleitet oder aber dort festsitzt und dafür an benachbarter Stelle fließt. Die Vorstellung, daß der Zusammenhalt zwi-

Tabelle 5

Versuchs-Bezeichnung	Zeit in Sek.	Versuch bei konstant gehaltener Dehnung (Relaxation): $(P)_t$ in g	$\frac{\Delta l}{l}$ (konstant)	$(P)_t$ in kg/cm²	$(P_K)_t$ in g	$(P_F)_t$ in g	$(K_2)_t$ in kg/cm²	$(K_2)_t$ Vergleichswert für ein ungefülltes Kautschuk-Vulkanisat in kg/cm²	$\left(\frac{P_F}{r^2}\right)_t$ in kg/cm²	$(A)_t$	Versuch bei konstant gehaltener Last (Nachwirkung): P in g (konstant)	$\left(\frac{\Delta l}{l}\right)_t$	$\frac{P}{b \cdot c}$ in kg/cm² (konstant)	$(P_K)_t$ in g	$(P_F)_t$ in g	$(K_2)_t$ in kg/cm²	$\left(\frac{P_F}{r^2}\right)_t$ in kg/cm²	$(A)_t$
K'kr/40	20	40	0,243	4,74	24,4	15,6	15,80	15,80	11,29	2,38	40	0,234	4,69	23,6	16,4	16,6	12,4	2,65
K'kr/40	79 840	38	0,243	4,51	22,8	15,2	14,80	15,10	10,96	2,43	40	0,257	4,69	23,5	16,5	15,2	12,60	2,68
AS 5/20	50	40	0,408	4,57	23,5	16,5	10,76	10,76	20,70	4,53	40	0,418	4,41	23,3	16,7	9,76	19,62	4,46
AS 5/20	76 550	32,4	0,408	3,70	20,3	12,1	9,31	10,18	15,20	4,11	40	0,510	4,41	29,0	11,0	10,88	14,10	3,20
AS 5/40	20	60	0,240	7,24	14,69	45,31	10,69	10,69	33,10	4,56	60	0,220	7,16	15,95	44,05	12,31	31,20	4,36
AS 5/40	86 400	43	0,240	5,18	13,81	29,19	10,02	10,18	21,30	4,11	60	0,380	7,16	22,60	37,40	11,51	29,60	4,12
AS 5/60	25	60	0,070	7,10	4,04	55,96	9,25	9,25	27,70	3,90	60	0,041	6,88	3,86	56,14	14,80	27,20	3,96
AS 5/60	82 600	43	0,070	5,09	3,88	39,12	8,88	9,02	19,40	3,82	60	0,118	6,88	5,48	54,52	7,80	28,40	4,13
Aerosil 40	15	60	0,134	7,20	13,13	46,87	16,14	16,14	31,80	4,42	60	0,113	6,83	10,82	49,18	13,98	29,40	4,31
Aerosil 40	66 200	46	0,134	5,53	12,52	33,48	15,34	15,50	22,70	4,11	60	0,150	6,83	16,54	43,46	16,92	27,10	3,97

Die Meßwerte der Tabelle 5 dienen zum Studium der Zeiteinwirkung unter verschiedenen Versuchsbedingungen (Relaxation und Nachwirkung). Die zu jedem Prüfkörper gehörigen Werte sind stark umrändert. Mit Ausnahme des $(K_2)_t$-Vergleichswertes handelt es sich um gemessene Werte. Der $(K_2)_t$-Vergleichswert wurde nach Formel (9) in Verbindung mit Abb. 8 errechnet und sagt aus, wie sich ein ungefülltes Vulkanisat von anfänglich gleichem Vernetzungsgrad unter gleicher Deformation nach gleicher Zeit hinsichtlich des $(K_2)_t$-Wertes verändert haben würde. Die Bedeutung des $(K_2)_t$-Wertes für ein ungefülltes Vulkanisat ist durch Gleichung (13) definiert.

schen Kautschuk und Füllstoffteilchen sogar fester ist als innerhalb des Kautschuks selbst, dürfte an dieser Stelle zu erheblichen Widersprüchen führen. Es ist nämlich nach dieser Vorstellung nicht einzusehen, weshalb sich auch bei kleinsten Belastungen Füllstoffteilchen unter Zeiteinwirkung viel schneller entspannen, als der im ersten Abschnitt geschilderten Erschlaffung eines ungefüllten Vulkanisates entsprechen würde. Daher ist es viel einleuchtender, sich den Zusammenhalt zwischen Teilchen und Kautschuk so vorzustellen, daß unter Spannung ein Abgleiten stattfindet, das durch die wechselseitig wirkenden Kräfte gewissermaßen „abgebremst" wird.

Es ist wahrscheinlich, daß durch die Behinderung der Deformation der Kautschukmoleküle in unmittelbarer Nachbarschaft der Füllstoffteilchen andere Kautschukmoleküle sich desto stärker deformieren müssen. Hieraus erklärt sich das frühere Einsetzen der Röntgeninterferenzen bei Deformation gefüllter Vulkanisate ebenso wie die geringere Breite des Bereiches I im Spannungs-Dehnungsdiagramm (siehe auch Abb. 26).

Man sollte sich daher den Zusammenhang zwischen Füllstoffteilchen und umgebendem Kautschuk keinesfalls fest vorstellen. Obwohl beachtliche Kräfte übertragen werden, findet offenbar bei jeder Deformation ein dauerndes Abgleiten des Kautschuks am Füllstoff statt. Diese Erkenntnis erscheint wichtig und grundlegend.

Es ist somit auch verständlich, daß die Form der Teilchen (rund, länglich, kettenähnlich usw.) dieses Abgleiten beeinflußt. Sicherlich ist die kettenähnliche Form des Aerosilteilchens die Ursache für das geringe Tempo, in dem bei diesem Füllstoff die Teilchenbelastung abklingt. Im Gegensatz dazu steht die runde Teilchenform des AS 5. Der Vorgang des Abgleitens wird von den kettenähnlichen weit mehr als von den runden, kugelähnlichen Teilchen behindert.

Man muß sich offenbar vorstellen, daß bei einem gefüllten Vulkanisat während des ganzen Deformationsvorganges das oben geschilderte Abgleiten stattfindet. Die Teilchen werden beim Ausdehnen des Prüfkörpers immer fester in den Kautschuk eingepackt, während dieser, durch das Teilchen mehr oder weniger behindert, an dessen Oberfläche abgleitet. Wird nun das weitere Aus-

dehnen des Prüfkörpers unterbrochen und die Dehnung konstant gehalten, so nimmt das Abgleiten, wenn auch langsamer, seinen Fortgang, ohne daß die Packung fester wird. Der Erfolg ist, daß das Teilchen sich langsam wieder entlastet (Relaxationsversuch). Anders verläuft dagegen der Vorgang, wenn die Last konstant bleibt. Auch hier tritt ein Abgleiten des Kautschuks ein, und die Füllstoffteilchen haben das Bestreben, sich zu entlasten. Da aber die äußere Last konstant weiterwirkt, kann die Entlastung der Teilchen nur zu einer stärkeren Belastung des Kautschuks führen. Die Folge ist eine Dehnungszunahme mit der Zeit, die ihrerseits durch das Abgleiten sowie durch die Erschlaffung des Kautschuks gemeinsam gesteuert wird.

Der Vorgang des Abgleitens macht sich also bei konstanter Last in erster Linie durch eine stetige Veränderung der Aufteilung der Kraft P in Komponenten P_K und P_F bemerkbar. Dagegen ist die Belastung des Einzelteilchens (siehe Gl. (24)) auch noch deformationsabhängig. Die Zusammenhänge sind also beim Versuch mit konstanter Last verwickelter und schwerer zu übersehen als beim Relaxationsversuch.

Zusammenfassend kann man also im Hinblick auf die Teilchenbelastung sagen, daß diese entscheidend durch das behinderte Abgleiten des Kautschuks am Teilchen beeinflußt wird. Bei den hier untersuchten Stoffen lassen sich drei Fälle unterscheiden:

1. Die Behinderung ist gering. Dann ist das Abgleiten bereits während der vorangegangenen Deformation erfolgt und setzt sich in dem hier beobachteten Zeitabschnitt nur noch geringfügig fort. Die Teilchenbelastung ist während der Beobachtungszeit von vornherein gering und klingt nur noch langsam ab (Beispiel: kieselsaure Kreide).

2. Die Behinderung ist größer als im ersten Fall. Ein größerer Teil des Abgleitens als im ersten Fall fällt in den beobachteten Zeitraum und macht sich in anfänglich höherer, später abklingender Teilchenbelastung bemerkbar (Beispiel: AS 5).

3. Die Behinderung ist noch größer als im zweiten Fall. Das Abgleiten geht auch während der Beobachtungszeit nur langsam vonstatten und verursacht sehr hohe Teilchenbelastungen, die ebenfalls nur langsam abklingen (Beispiel: Aerosil). Durch höhere Belastungen gelingt es, das Abgleiten deutlicher zu machen.

Der Einfluß des Füllstoffs auf den durch die K_2-Werte gekennzeichneten Vernetzungsgrad ist schwieriger zu beschreiben. Aus den Versuchen geht zunächst hervor, daß die zeitliche Änderung des $(K_2)_t$-Wertes bei Gegenwart von kieselsaurer Kreide in allen geprüften Konzentrationen nur gering ist. Bei AS 5 fällt der starke Abfall des $(K_2)_t$-Wertes — insbesondere bei geringen Belastungen und hohen Konzentrationen — im Versuch mit konstanter Last auf (Tabelle 1). Bei Aerosil ist der Abfall des $(K_2)_t$-Wertes wiederum gering. Hier fallen jedoch die hohen Werte bei geringer Last und hoher Konzentration auf.

Man muß sich erinnern, daß der K_2-Wert eine Spannung darstellt. Denkt man sich den Kautschuk eines füllstoffbeschwerten Vulkanisates vom Füllstoff getrennt, so wäre K_2 die Spannung, unter der der Kautschukanteil stände, wenn man ihn ohne Veränderung seines Vernetzungszustandes um 100% ($\Delta l/l = 1$) dehnen würde [siehe Gl. (28) und (29)]. Auf den Umstand, daß der Vernetzungsgrad — und damit der K_2-Wert — mehrere Ursachen hat, wurde bereits hingewiesen. Man darf wohl erwarten, daß der Anteil, den die Vulkanisation am Gesamtvernetzungsgrad — und damit am K_2-Wert — hat, hier nicht viel anders wirkt als beim ungefüllten Vulkanisat, solange man den Anteil von Netzpunkten betrachtet, der tatsächlich bei der Vulkanisation entsteht. Es sei hier bewußt außer acht gelassen, daß chemische Gründe teilweise eine andere Dosierung der Vulkanisationsreagenzien erfordern. Ändert sich also der $(K_2)_t$-Wert beim Relaxationsversuch mit einem gefüllten Vulkanisat stärker als bei einem analog durchgeführten Versuch ohne Füllstoff, so darf vermutet werden, daß diese zusätzliche Änderung an den Netzpunkten stattfindet, die sich für den Kautschuk an der Oberfläche der Füllstoffteilchen neu ergeben haben. Es ergibt sich aus dieser Vorstellung, daß der Einfluß, den der Füllstoff auf den Vernetzungsgrad des Kautschuks ausübt, außer von der Festigkeit des Zusammenhalts entscheidend durch das Verhältnis:

$$\frac{\text{Gesamtoberfläche des Füllstoffs}}{\text{Volumen des Vulkanisats}}$$

beeinflußt wird. Mit diesem Verhältnis macht sich also der Einfluß der Teilchengröße auf den $(K_2)_t$-Wert bemerkbar. So wird z. B. der Einfluß, den ein großer Wert des erwähnten Verhältnisses auf die Größe des $(K_2)_t$-Wertes hat, um so auffälliger, je fester der Zusammenhalt zwischen Kautschuk und Füllstoff ist. Da dieser Zusammenhalt bei jeder Deformation beansprucht

wird und sich während des zuvor geschilderten Abgleitens zweifellos lockert, wird ohne weiteres klar, daß eine gewisse Abhängigkeit zwischen dem Vorgang des Abgleitens und dem Abklingen des $(K_2)_t$-Wertes vorliegt. Es erscheint verständlich, daß diese Abhängigkeit hauptsächlich bei hohen Konzentrationen und kleinen Teilchen hervortritt und daß der Einfluß des Füllstoffs auf den Vernetzungsgrad bei ganz geringen Dehnungen am auffälligsten ist. Bei AS 5 und Aerosil wird der Einfluß feinteiliger Stoffe bei geringen Dehnungen und hohen Konzentrationen deutlich (vergl. Tab. 1). Dieser Einfluß läßt sich etwa mit einer „hochpolymeren Thixotropie“[21]) vergleichen. Gleichzeitig erkennt man an Hand der Tab. 1 den Rückgang dieses Einflusses bei steigenden Deformationen.

Man muß also dem Vernetzungsgrad außer einer Zeitabhängigkeit (Index t) auch eine komplizierte Füllstoff- und Deformationsabhängigkeit zubilligen, auf die an dieser Stelle lediglich, ohne den Versuch einer Deutung zu unternehmen, hingewiesen werden soll.

Es erscheint vorteilhaft, abschließend spannungsoptische Analysen einiger Deformationsvorgänge mit steigenden und fallenden Belastungen am gleichen Prüfkörper an Hand von Beispielen zu betrachten.

In den Tab. 6—8 sind keine Zeitwerte eingetragen. Die Zeit von einer Belastungsstufe zur anderen betrug durchgehend etwa drei Minuten. Da die Messungen nacheinander ausgeführt wurden, beziehen sie sich — genau betrachtet — auf verschiedene Zeiten. Man muß infolgedessen allen Werten eine größere Streuung zubilligen.

Betrachtet man die Teilchenbelastung bei steigenden Laststufen, so findet man, daß die Proportionalität mit der äußeren Last nur in grober Annäherung erfüllt ist. Der empirische Proportionalitätsfaktor A steigt bei allen Versuchen mit steigender Last etwas an. Bei abnehmender Last fällt allerdings A, je nach dem Grad der maximal erreichten Deformation, teilweise erheblich ab. Bei Wiederzusammenziehung des Prüfkörpers wird die Teilchenbelastung $(p_F/r^2)_t$ stärker rückläufig als die Kautschukdeformationskraft P_K. Wenn man den Prüfkörper — was aus den Tabellen nicht hervorgeht — völlig entlastet, so bleibt bei höheren Konzentrationen „aktiver“ Füllstoffe zunächst noch eine Doppelbrechung bestehen, d. h. mit anderen Worten, die Teilchenbelastung kann bei völliger Entlastung sogar negativ werden, sofern die vorangegangene Deformation groß genug war. Diese Beobachtung erklärt nicht nur das bei „aktiv“ gefüllten Vulkanisaten oft beobachtete, außerordentlich langsame Zusammenziehen des völlig entlasteten Prüfkörpers („bleibende Dehnung“), son-

Tabelle 6

Mechanische und optische Meßdaten eines Versuchs mit steigenden und fallenden Belastungen an einem Vulkanisat der Mischung AS 5/20 (kleiner Deformationsbereich)

P in g	$\frac{P}{b \cdot c}$ in kg/cm²	$\frac{P}{(b-\Delta b)(c-\Delta c)}$ in kg/cm²	$(n_1-n_2)_{red} \times 10^5$	P_K in g	P_F in g	$(A)_t$	$(K_2)_t$ in kg/cm²	$\left(\frac{p_F}{r^2}\right)_t$ in kg/cm²	$\frac{\Delta l}{l}$
15	1,68	1,79	20,5	7,64	7,36	3,83	13,0	6,42	0,077
		(1,80)	(20,6)			(3,86)	(13,0)	(6,47)	
25	2,79	3,42	43,0	14,05	10,95	3,92	10,9	10,9	0,192
		(3,33)	(42,0)			(3,82)	(10,7)	(10,6)	
35	3,91	5,29	72,2	21,3	13,7	3,88	10,8	15,2	0,326
		(5,19)	(70,9)			(3,80)	(10,6)	(14,8)	
45	5,03	7,80	109	28,0	17,0	4,29	10,6	21,6	0,500
		(7,55)	(105)			(4,14)	(10,3)	(20,8)	
55	6,14	9,92	144	35,5	19,5	4,19	9,8	25,7	0,730
		(10,63)	(153)			(4,46)	(10,2)	(27,4)	
45	5,03	7,77	115	29,7	15,3	3,83	9,7	19,3	0,576
35	3,91	5,43	79,4	22,8	12,2	3,55	10,2	13,9	0,384
25	2,79	3,56	50,9	15,9	9,1	3,38	9,9	9,43	0,250
15	1,68	1,90	29,0	10,24	4,76	2,61	10,5	4,39	0,135

Bei diesem Versuch wurde ein Gewicht angehängt und unmittelbar danach Dehnung, Stärke, Breite und Gangunterschied nacheinander abgelesen, daraufhin zugeladen, wieder abgelesen, und so fort. Bei der Ausrechnung der eingeklammerten Werte wurde nicht die abgelesene Stärke, sondern ein aus Dehnung und Breite unter Voraussetzung der Volumenkonstanz errechneter Stärke-Wert benutzt. Wenn man die angegebenen Werte in Gleichung (33) resp. (34) einsetzt, wird man die Gleichung nur bei den eingeklammerten Werten genau erfüllt finden, wie es nach der Definition auch zu erwarten ist.

[21]) Dieser Begriff ist hier in einem Sinne verstanden, wie ihn F. H. Müller [Kolloid-Z. **112**, 1 (1949)] erläutert.

Tabelle 7

Mechanische und optische Meßdaten eines Versuchs mit steigenden und fallenden Belastungen an einem Vulkanisat der Mischung AS 5/20 (großer Deformationsbereich)

P in g	$\frac{P}{b \cdot c}$ in kg/cm²	$\frac{P}{(b-\Delta b)\,(c-\Delta c)}$ in kg/cm²	$(n_1-n_2)_{red} \times 10^5$	P_K in g	P_F in g	$(A)_t$	$(K_2)_t$ in kg/cm²	$\left(\frac{p_F}{r^2}\right)_t$ in kg/cm²	$\frac{\Delta l}{l}$
30,5	3,41	3,99	54,3	18,5	12,0	3,36	12,9	11,4	0,206
60,5	6,75	11,5	179,4	42,0	18,5	3,81	11,4	25,7	0,765
90,5	10,1	—	—	—	—	—	—	—	1,50
120,5	13,5	—	—	—	—	—	—	—	1,94
150,5	16,8	—	—	—	—	—	—	—	2,24
180,5	20,2	—	—	—	—	—	—	—	2,65
150,5	16,8	—	—	—	—	—	—	—	2,67
120,5	13,5	—	—	—	—	—	—	—	2,38
90,5	10,1	—	—	—	—	—	—	—	2,01
60,5	6,75	14,3	281	53,7	6,8	1,73	12,0	11,7	1,20
30,5	3,41	4,67	84,1	24,6	5,9	1,93	9,8	6,6	0,442

Die Durchführung dieses Versuchs erfolgte wie bei Tabelle 6 beschrieben. Der Berechnung wurden nur abgelesene Stärkewerte zugrunde gelegt. Die Werte, welche außerhalb des Bereiches I liegen, wurden aus der Berechnung ausgelassen.

Tabelle 8

Mechanische und optische Meßdaten eines Versuchs mit steigenden und fallenden Belastungen an einem Vulkanisat der Mischung AS 5/60 (kleiner Deformationsbereich)

P in g	$\frac{P}{b \cdot c}$ in kg/cm²	$\frac{P}{(b-\Delta b)\,(c-\Delta c)}$ in kg/cm²	$(n_1-n_2)_{red} \times 10^5$	P_K in g	P_F in g	$(A)_t$	$(K_2)_t$ in kg/cm²	$\left(\frac{p_F}{r^2}\right)_t$ in kg/cm²	$\frac{\Delta l}{l}$
20	2,29	2,29	3,45	1,15	18,85	3,72	11,6	8,5	0,0145
30	3,44	3,49	4,47	1,46	28,54	3,80	10,8	13,1	0,0203
40	4,58	4,69	4,72	1,54	38,46	3,87	8,0	17,8	0,029
60	6,87	7,43	8,14	2,52	57,48	4,08	6,8	28,0	0,058
80	9,17	10,18	19,15	5,78	74,13	4,04	8,7	37,1	0,107
60	6,87	7,54	17,2	5,25	54,75	3,95	6,5	27,2	0,130
40	4,58	4,93	13,3	4,11	35,89	3,80	6,4	17,4	0,101
30	3,44	3,64	10,5	3,30	26,70	3,70	5,9	12,7	0,087
20	2,29	2,42	6,76	2,14	17,86	3,71	5,7	8,5	0,058

Die Durchführung dieses Versuchs erfolgte wie bei Tabelle 6 beschrieben. Der Berechnung wurden nur abgelesene Stärke-Werte zugrunde gelegt.

dern bestätigt außerdem ausgezeichnet die oben beschriebenen Vorstellungen. Die Teilchenbelastung wird also sowohl während der Ausdehnung als auch bei der Zusammenziehung des Prüfkörpers durch das behinderte Abgleiten des Kautschuks am Füllstoffteilchen gesteuert.

Von großem Interesse sind ferner die $(K_2)_t$-Werte in den Tab. 6—8. Die Abhängigkeit des Vernetzungsgrades vom Deformationszustand wird recht deutlich. Besonders stark tritt diese Abhängigkeit beim Vulkanisat AS 5/60 zutage, das durch die relativ hohe Füllung mit AS 5 schon äußerlich fast lederartige Eigenschaften angenommen hat. Die Meßwerte lassen nun erkennen, daß in erster Linie der stark deformationsabhängige Vernetzungsgrad des Kautschuks die Ursache für diese lederartigen Eigenschaften ist. Es ist ferner wahrscheinlich, daß die von verschiedenen Forschern beobachtete Abhängigkeit der Kerbzähigkeit von der Teilchengröße des Füllstoffs ihre Erklärung in der Beeinflussung des Vernetzungsgrades durch den Füllstoff findet. Wie zuvor angeführt, ist diese Beeinflussung — im Gegensatz zur Teilchenbelastung — von der Gesamtoberfläche des Füllstoffs, bezogen auf das Volumen des Vulkanisats, abhängig, d. h. sie hängt außer von der Form auch von der absoluten Größe der Füllstoffteilchen ab. Wie bereits geschildert, kann man sich den Gesamtvernetzungsgrad aus zwei Anteilen zusammengesetzt vorstellen. Der eine Anteil — auf dem Bau des Kautschukmoleküls und der Vulkanisation basierend — dürfte in dem betrachteten Deformationsbereich keine nennenswerten Veränderungen erfahren. Der andere Anteil — aus der

Verbindung zwischen Kautschuk und Füllstoff resultierend — ist daher in erster Linie für die Änderungen des $(K_2)_t$-Wertes verantwortlich zu machen. Das Wort „Verbindung" ist hier im physikalischen Sinne gebraucht. Es soll an dieser Stelle nicht diskutiert werden, inwieweit es berechtigt wäre, das Wort „Verbindung" auch im chemischen Sinne einer Hauptvalenzbindung zu gebrauchen. Auf Grund der angeführten Meßwerte kommt man lediglich zu der Ansicht, dieser „Verbindung" mindestens die Fähigkeit zuzusprechen, sich lösen und wieder neu bilden zu können.

Mit den bisher entwickelten Vorstellungen läßt sich eine ganze Reihe kautschuktechnologischer Eigenschaften gefüllter Vulkanisate qualitativ verstehen. Da die bei einer Belastung äußerlich auftretende Dehnung maßgeblich durch den $(K_2)_t$-Wert gesteuert wird, erkennt man in dieser Steuerung zwanglos eine Ursache für die mechanische Hysteresis und damit für die elastischen Eigenschaften der füllstoffbeschwerten Vulkanisate. Die zweite Ursache der Hysteresis liegt in der bei Zusammenziehung der Prüfkörper stark rückläufigen Teilchenbelastung (siehe oben). Betrachtet man ferner die zur Erzielung kleinster erstmaliger Deformationen erforderliche Prüfkörperbelastung, so ergibt sich bei hohen Konzentrationen aktiver Füllstoffe die besondere Bedeutung der teilweise enorm hohen $(K_2)_t$-Werte (siehe Tab. 1: Aerosil 40: $(K_2)_t = 37{,}4$ kg/cm², Dehnung 0,8%). In diesem Zustand sind die zuvor besprochenen „Verbindungen" noch nicht gelöst. Ist dagegen der Prüfkörper erst einmal stärker deformiert worden, und man prüft anschließend ein zweites Mal, so sind die „Verbindungen" zum Teil gelöst, und der $(K_2)_t$-Wert wird geringer als bei erstmaliger Dehnung. Hierdurch findet auch der Abfall der Härtewerte nach vorangegangener Deformation bei hochgefüllten Vulkanisaten (insbesondere, wenn aktiv gefüllt) eine zwanglose Erklärung, denn die „Härte" eines Prüfkörpers äußert sich in der Erzielung hoher Belastungen bei kleinsten Deformationen. Auf die „bleibende Dehnung", wie auch auf die Ursachen des zunehmend lederartigen Charakters von Vulkanisaten mit steigender „aktiver" Füllung wurde bereits hingewiesen. Auch auf die Erscheinungen der Relaxation und der Nachwirkung wurde bereits ausführlich eingegangen.

Bisher wurde die Belastung p_F des Einzelteilchens auf die Größe r^2 bezogen, also auf das Quadrat des Radius einer Kugel vom mittleren Teilchenvolumen. Diese Betrachtungsweise gestattete, die mittleren Teilchenbelastungen für verschiedene Konzentrationen bei ein und demselben Füllstoff zu vergleichen. Sie erlaubt aber noch keinen Rückschluß auf die Kraft, die pro Quadratzentimeter Füllstoffoberfläche übertragen wird. Hierzu muß vielmehr die Größenverteilung und die vorherrschende Teilchenform — ausgedrückt im Form- und Verteilungsfaktor ε — Berücksichtigung finden. Wenn man die in Tab. 1 angegebenen Werte für $(p_F/r^2)_t$ mit Hilfe der Gl. (26) und

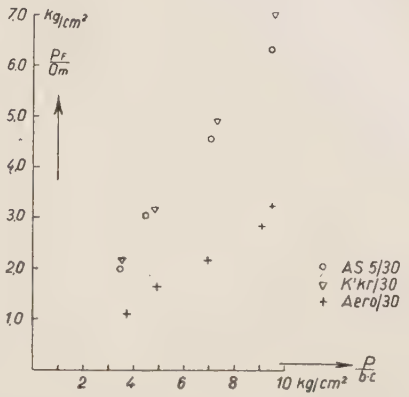


Abb. 27 Mittlere Oberflächenbelastung der Füllstoffteilchen gegen äußere Last, bezogen auf den Anfangsquerschnitt, nach 100 Sekunden. Die Punkte wurden auf Grund von Näherungswerten für den Form- und Verteilungsfaktor ε nach Gleichung (27) berechnet

(27) in solche für $(p_F/O_m)_t$ umrechnet, ergeben sich die Meßpunkte der Abb. 27.

Es zeigt sich, daß die spezifischen Oberflächenbelastungen der kieselsauren Kreide und des AS 5 bei gleicher äußerer Belastung annähernd die gleichen Werte aufweisen, während die entsprechenden Werte beim Aerosil erheblich kleiner sind. Selbst wenn man diesen Werten mit Rücksicht auf die Schwierigkeiten einer genauen ε-Bestimmung (die Verteilung bezieht sich auf den Zustand im Vulkanisat) eine größere Unsicherheit als den Werten für p_F/r^2 zubilligen muß, so geht dennoch die überragende Bedeutung der Größenverteilung und der Teilchenform für die Füllstoffspannkraft aus diesen Resultaten hervor. Der Faktor ε besagt dagegen nichts über die absolute Größe der Teilchen.

Zeigen gleichgeformte Prüfkörper mit gleicher Konzentration an Silteg AS 5 und kieselsaurer Kreide bei gleicher äußerer Last annähernd gleiche spezifische Oberflächenbelastungen, so wird daraus beim AS 5 eine größere Füllstoffspannkraft aufgebaut als bei der kieselsauren Kreide, da vom AS 5, bezogen auf den Querschnitt, mehr Oberfläche zur Verfügung steht. Beim Aerosil reicht sogar eine geringere spezifische Oberflächenbelastung aus, um vermöge der erheblich vergrößerten Oberfläche eine noch größere Füllstoffspannkraft aufzubauen.

Zusammenfassung

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Experimente mit gefüllten Naturkautschuk-Vulkanisaten liefern gleichzeitig optische und mechanische Meßwerte. Bei ungefüllten Vulkanisaten ergaben die Untersuchungen eine ausgezeichnete Bestätigung der von Kuhn abgeleiteten Formeln. Es gelang, die Erschlaffung des ungefüllten, vul-

kanisierten Kautschuks an Hand von Experimenten zu demonstrieren und ein empirisches Verfahren zur Vorhersage der Relaxation aufzuzeigen.

Mit den gewonnenen Erkenntnissen konnte anschließend die spannungsoptische Analyse des Deformationsvorganges bei einigen gefüllten Vulkanisaten durchgeführt werden. Diese Analyse wurde durch demonstrative Mikrofotografien des Deformationsvorganges, bei denen Spannungszonen um die Füllstoffteilchen sichtbar werden, gestützt. Mit Hilfe der abgeleiteten Formeln kann man aus den Meßwerten (optisch und mechanisch) und Angaben über Teilchengrößen, -formen und -konzentrationen die mittlere Belastung eines einzelnen Füllstoffteilchens im deformierten Vulkanisat berechnen. Es wurden ferner Formeln abgeleitet, die es ermöglichen, aus optischen und mechanischen Daten eine Größe zu gewinnen, die den Vernetzungsgrad des Kautschuks im deformierten, füllstoffbeschwerten Vulkanisat charakterisiert. Es konnte über Experimente berichtet werden, die es gestatten, die Teilchenbelastung und den Vernetzungsgrad des Kautschuks bei Relaxations- und Nachwirkungsversuchen, sowie bei Versuchen mit steigenden und fallenden Belastungen zu erkennen. Es gelang, aus dem Relaxationsverhalten von Vulkanisaten mit verschiedenen Füllstoffen den Schluß zu ziehen, daß der Zusammenhang zwischen den Füllstoffteilchen und dem umgebenden Kautschuk nicht fest ist, sondern daß ein mehr oder weniger stark behindertes Abgleiten des Kautschuks am Füllstoff erfolgt.

Nach dieser Vorstellung beruht die Wirkung von Kautschuk-Füllstoffen auf einer wechselseitigen Beeinflussung von Kautschuk und Füllstoff während der Deformation. Diese Wechselbeziehung wird entscheidend durch die zwischen der Oberfläche des Füllstoffteilchens und dem umgebenden Kautschuk wirkenden Kräfte und durch das Tempo, in dem diese Kräfte abklingen, gesteuert. Die erwähnten Kräfte bewirken gleichzeitig ein Spannen des Füllstoffs und ein Vernetzen des Kautschuks. Der Mechanismus, über den die Einflußnahme auf die Spannung der Füllstoffteilchen erfolgt, ist von deren absoluter Größe unabhängig, dagegen abhängig von Form und Größenverteilung des Füllstoffs. Der Mechanismus, über den die erwähnte Einflußnahme auf den Vernetzungsgrad des Kautschuks erfolgt, ist im Gegensatz dazu hauptsächlich von der absoluten Größe der Füllstoffteilchen, sowie von deren Form und Verteilung abhängig. Mit den erwähnten Vorstellungen gelang es, einige der wichtigsten technologischen Eigenschaften der füllstoffhaltigen Vulkanisate qualitativ zu verstehen.

Der Verfasser möchte an dieser Stelle den Firmen Ernst Leitz GmbH., Wetzlar, und Harburger Gummiwarenfabrik „Phoenix" A.G., Hamburg-Harburg, für die freundliche Förderung dieser Arbeit seinen besonderen Dank aussprechen. Für die gewissenhafte Durchführung der zahlreichen Messungen dankt der Verfasser Frl. E. Baring und Frl. W. Kuffner.

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Leipzig

Die Doppelbrechung von Eiweißlösungen bei (mechanischer) Rotation

Von A. Lösche

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 27. Januar 1951)

Einleitung

Die Hauptträgheitsmomente von Molekülen lassen sich unter gewissen Voraussetzungen aus den Rotationsspektren berechnen. Die dadurch möglichen Rückschlüsse auf die Massenverteilung innerhalb der Moleküle geben wichtige Hinweise zur Strukturbestimmung. Diese Methoden sind jedoch nur bei einfachsten Molekülen anwendbar.

Geht man z. B. von reinen Rotationsbanden aus, dann ist bekanntlich der Abstand zweier aufeinanderfolgender Linien $\Delta\nu = h/4\pi^2 \cdot I$. Bei Trägheitsmomenten in der Größenordnung von 10^{-40} g cm^2 (H_2) ergibt das eine Wellenlängendifferenz für zwei Linien von $\Delta\lambda \sim 1{,}8 \cdot 10^{-2}$ cm. Die Trägheitsmomente von Makromolekülen liegen in der Größenordnung von 10^{-34} g cm^2, was einem Linienabstand entspräche von $\Delta\lambda \sim 1{,}8 \cdot 10^{-4}$ cm, wenn die Theorie auf derartige Komplexe überhaupt noch anwendbar wäre. Bekanntlich treten hier jedoch zahlreiche Komplikationen auf, und selbst hochfrequenzspektroskopische Untersuchungen könnten nur Trägheitsmomente einzelner Komponenten geben. Auf diese Probleme soll hier jedoch nicht näher eingegangen werden.

Um dennoch Aufschluß über die Massenverteilung innerhalb großer Moleküle zu erhalten, kann man von folgender Vorstellung ausgehen: Wird ein Körper in Rotation versetzt, und zwar so, daß er die Rotationsachse noch frei wählen kann, dann wird er sich stets so einstellen, daß er um die Achse des größten Trägheitsmomentes rotiert, d. h. er nimmt das Maximum an Rotationsenergie auf. Es findet also eine Orientierung statt, die sich, wenn es sich um ein Medium aus lauter gleichartig rotierenden Teilchen handelt, durch auftretende Doppelbrechung bemerkbar machen kann.

Im folgenden sollen zunächst unter vereinfachenden Annahmen die Grundlagen zur Berechnung dieser Doppelbrechung skizziert und danach experimentelle Untersuchungen verschiedener Lösungen diskutiert werden.

Theoretische Grundlagen[1])

Um einen Überblick über den zu erwartenden Effekt zu bekommen, werden zunächst alle Wechselwirkungen zwischen den zu betrachtenden Molekülen bzw. zwischen den Makromolekülen und dem Lösungsmittel vernachlässigt. Das Medium wird als Summe von voneinander unabhängigen Einzelteilchen aufgefaßt.

Die erste Aufgabe besteht in der Berechnung der mittleren Polarisierbarkeiten in drei raumfesten, zueinander senkrecht stehenden Achsenrichtungen x, y, z. Mit den Teilchen denken wir uns ein weiteres Koordinatensystem ξ, η, ζ fest verbunden, das so gelagert ist, daß b_ξ, b_η, b_ζ bzw. I_ξ, I_η, I_ζ die Hauptpolarisierbarkeiten bzw. die Hauptträgheitsmomente des Moleküls darstellen. Ausgangspunkt für die Berechnung der statistischen Mittelwerte ist der Maxwell-Boltzmannsche Ansatz, wonach der Mittelwert einer Funktion der kanonisch-konjugierten Variablen p, q sich aus

$$\overline{f(p,q)} = \frac{1}{C} \int\int f(p,q)\, e^{-\frac{H}{k\vartheta}}\, dp\, dq \qquad (1)$$

berechnet (C = Zustandssumme, H = Hamiltonfunktion, in diesem Falle gleich der potentiellen Energie, k = Boltzmann-Konstante, ϑ = absolute Temperatur). Um also die mittlere Polarisierbarkeit in Richtung der x-Achse zu berechnen, b_x, ist für f(p,q) der Beitrag der einzelnen Polarisierbarkeiten b_ξ, b_η, b_ζ in dieser Richtung zu setzen, der

$$B_x = b_\xi\, \alpha_{11}^2 + b_\eta\, \alpha_{21}^2 + b_\zeta\, \alpha_{31}^2 \qquad (2)$$

beträgt. $\alpha_{i,k}$ sind die jeweiligen Richtungskosinus. Als Rotationsachse soll im folgenden stets die x-Achse festgehalten werden.

Für H wäre die potentielle Energie des Moleküls bei Rotation um diese Achse einzusetzen. Diese beträgt, wenn ω die Winkelgeschwindigkeit dieser Rotation und I das größte Trägheitsmoment von I_ξ, I_η, I_ζ ist, $1/2\, \omega^2 (I - I_\xi\, \alpha_{11}^2 - I_\eta\, \alpha_{21}^2 - I_\zeta\, \alpha_{31}^2)$. Der erste konstante Anteil trägt zur Mittelwertbildung ohnehin nichts bei, so daß für die weitere Rechnung übrig bleibt

$$H = -\frac{\omega^2}{2} (I_\xi\, \alpha_{11}^2 + I_\eta\, \alpha_{21}^2 + I_\zeta\, \alpha_{31}^2). \qquad (3)$$

Diese Energie ist, da ω durch irgend einen äußeren Mechanismus fest vorgegeben ist, tatsächlich eine potentielle — man könnte sie vielleicht treffender als quasipotentiell bezeichnen — sie hängt nur noch von der Lage des Teilchens zur Rotationsachse ab. Es handelt sich hier also nicht um ein abgeschlossenes System; aus einem äußeren Behälter, dem Rotationsmechanismus, kann beliebig viel „Wärme" zur Herstellung des Gleichgewichtes entnommen werden.

Nach längerer, etwas umständlicher Rechnung, erhält man

$$b_x = b + 2\, \Theta_4 \cdot \frac{\omega^2}{2} \qquad (4)$$

und analog

$$\overline{b_y} = \overline{b_z} = b - \Theta_4 \cdot \frac{\omega^2}{2},$$

wobei zur Abkürzung

$$b = \frac{b_\xi + b_\eta + b_\zeta}{3} \qquad (5a)$$

und

$$\Theta_4 = \frac{1}{45\, k\, \vartheta} \left[(I_\xi - I_\eta)(b_\xi - b_\eta) + (I_\eta - I_\zeta)(b_\eta - b_\zeta) + (I_\xi - I_\zeta)(b_\xi - b_\zeta)\right] \qquad (5b)$$

gesetzt wurde.

Die meßbare Größe ist die auftretende Doppelbrechung, d. h. die Differenz der Brechungsindizes für Licht, welches parallel und senkrecht zur Rotationsachse schwingt, $n_p - n_s$. Diese Differenz bewirkt einen Gangunterschied der beiden Komponenten des einfallenden, linearpolarisierten Lichtes (Vakuumwellenlänge λ_0) bei einer Lichtweglänge l von

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} = \Delta = \frac{l}{\lambda_0} (n_p - n_s). \qquad (6)$$

Mit Berücksichtigung der Lorentz-Lorenzschen Gleichung ergibt sich aus (4) und (6)

$$\Delta = \frac{\pi (n^2+2)^2}{3\, n \cdot \lambda_0} \cdot N \cdot \Theta_4 \cdot l \cdot \omega^2 = B_r \cdot l \cdot \omega^2 \qquad (7)$$

mit

$$B_r = \frac{\pi}{3} \frac{(n^2+2)^2}{n \cdot \lambda_0} \cdot N \cdot \Theta_4, \qquad (8)$$

wobei n der mittlere Brechungsindex des Mediums und N die Zahl der Teilchen bzw. Moleküle pro cm^3 ist. Außer den bereits erwähnten Einschränkungen ist zu beachten, daß das Problem des inneren Feldes, wie es vor allem bei den hier hauptsächlich in Frage kommenden flüssigen Phasen auftritt, außer acht gelassen wurde.

Der auftretende Effekt nimmt also mit dem Quadrat der Drehfrequenz zu und hängt von den Differenzen der Hauptpolarisierbarkeiten und Hauptträgheitsmomente ab. Bei kugelsymmetrischen Teilchen ist demnach kein Effekt zu erwarten. Die Absolutwerte der Hauptträgheitsmomente selbst lassen sich zwar nicht unmittelbar bestimmen, doch aus den Differenzen ergeben sich Rückschlüsse auf die Größenordnung der Momente und die Form der rotierenden Teilchen. Ob hierbei tatsächlich das Trägheitsmoment des ganzen Moleküls wirksam ist, hängt z. T. vom Rotationsmechanismus ab. Gl. (7) gilt auch, wenn es sich um eine Lösung von zu untersuchenden Molekülen in einem indifferenten, d. h. diesen Effekt nicht zeigenden Lösungsmittel handelt.

Eine grobe Abschätzung zeigt, daß eine beobachtbare Doppelbrechung bei Gasen nicht zu erwarten ist. Moleküle normaler organischer Substanzen werden diese Rotationsdoppelbrechung nur in hochfrequenten Feldern zeigen, die auf mechanische Art

[1]) Eine ausführlichere Darstellung der Rechnung wurde in Ann. Phys. **5**, 381 (1950) veröffentlicht.

nicht mehr hergestellt werden können. Über Untersuchungen dieser Art in elektrischen Drehfeldern wurde in der unter [1]) zitierten Arbeit berichtet. Hochmolekulare Verbindungen zeigen diesen Effekt bereits in mechanisch herstellbaren Drehfeldern, was die folgenden Ausführungen zeigen sollen.

Meßmethode

Die Meßanordnung, welche der Theorie am einfachsten gerecht würde, bestünde aus einer Vorrichtung, bei der sich die einzelnen Moleküle unabhängig voneinander um die eigenen Schwerpunkte drehen könnten. An sich ließe sich dies bei Dipolmolekülen in einem elektrischen Drehfeld erreichen, wenn hier nicht die Orientierung durch das elektrische Feld (elektro-optischer Kerr-Effekt) die Diskussion der beobachtbaren Doppelbrechung erschweren würde. Um die Auswirkung dieses Drehmechanismus zu umgehen, der bei den hier zu untersuchenden Makromolekülen ohnehin etwas fragwürdig erscheint, wurde die Flüssigkeit bzw. die Lösung als Ganzes in einem Zylinder, der Drehzelle, in Rotation versetzt. Dann setzt sich die Rotationsenergie des Einzelmoleküls der Masse m im Abstand a von der Drehachse nach dem Steinerschen Satz aus zwei Teilen zusammen:

$$E_{rot} = \frac{\omega^2}{2}(I_\xi\, a_{11}^2 + I_\eta\, a_{21}^2 + I_\zeta\, a_{31}^2 + ma^2). \tag{9}$$

Davon ist der erste Teil die zur Orientierung beitragende quasipotentielle Energie, während $m/2 \cdot \omega^2 a^2$ auf die Doppelbrechung keinen unmittelbaren Einfluß hat. Störend wirkt sich allerdings die damit verbundene, auf Moleküle außerhalb der Drehachse ($a > 0$) wirkende Zentrifugalkraft aus. Sie bewirkt einerseits eine Sedimentation und damit einen Dichtegradienten des gelösten Stoffes bei längerer Rotation. Diese spielt in den relativ kurzen Beobachtungszeiten (einige Minuten), bei den benutzten Frequenzen, Zellabmessungen und den geringen Konzentrationen (s. u.) eine zu vernachlässigende Rolle. Störend könnte sich die durch den dadurch veränderten Druck erhöhte Viskosität bemerkbar machen. Doch auch dieser Einfluß braucht weniger beachtet zu werden, da die Flüssigkeitsteilchen während des Meßvorganges zueinander in Ruhe bleiben, also nach erfolgter Einstellung im Mittel keine Reibungskräfte mehr auf das Einzelmolekül wirken, wenn man von der Brownschen Bewegung absieht.

Die optische Anordnung im einzelnen bestand aus einer Osram-Punktlichtlampe (wegen der bei Rotation nur kurzen Beobachtungsdauer ist eine große Lichtstärke erforderlich), deren Licht durch eine Linse L parallel gemacht wurde. Ein Zeiß-Monochromatfilter B (Didymglas) blendete den für die Messung günstigen Spektralbereich aus (Schwerpunkt bei der Messung etwa bei $\lambda = 550\,m\mu$). Als Polarisator P und Analysator A wurden Polarisationsfilter benutzt, zwischen denen sich die Zelle Z, die Halbschattenplatte H und der Soleil-Babinet-Kompensator SB befanden. Die Trennlinie der Halbschattenplatte wurde mit einem Fernrohr beobachtet, vor dessen Okular noch ein Spalt angebracht war (Abb. 1). Eine seitliche Begrenzung

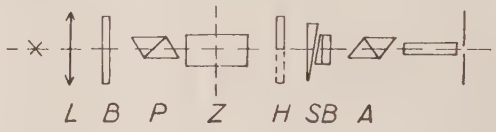


Abb. 1 Optische Anordnung

des Lichtstrahles erfolgte außerdem durch zwei Lochblenden, die sich in der die Drehzelle umgebenden Schutzhaube befanden. Am Kompensator entsprachen 1943 Skalenteile einem Gangunterschied von 1 λ; die Einstellgenauigkeit betrug $\pm 1{,}5$ Skalenteile, das entspricht $\Delta = +0{,}0008$.

Als Drehzelle wurde zunächst ein Messinghohlzylinder benutzt. Hierbei trat beim Anlaufen und Abbremsen eine zusätzliche Doppelbrechung auf. Diese kann als Strömungsdoppelbrechung gedeutet werden und verschwand, sobald alle Teile der Flüssigkeit derselben Winkelgeschwindigkeit unterworfen waren. Um diesen störenden Effekt zu vermeiden und außerdem mit geringeren Substanzmengen auskommen zu können, wurde schließlich

Abb. 2 Drehzelle

ein Messingvollzylinder senkrecht zur Achse mit zwei Durchbohrungen versehen, die miteinander einen Winkel von 90° bildeten. Eine Bohrung wurde an beiden Seiten mit Glasfenstern versehen, die in Messinghülsen eingesetzt und verschraubt waren. Als Dichtungsmittel für die Gläser bewährte sich Vulkanfiber, für die Metallhülsen Bleiringe. Die andere Bohrung diente nur zum Einfüllen und wurde mit gewöhnlichen Schraubbolzen abgedichtet (Abb. 2). Sie ermöglichte ein Auswechseln der Zellfüllung ohne Veränderung der Gläser. Der Lichtweg innerhalb der Zelle betrug 98,7 mm, der Durch-

messer der Fenster 8 mm. Bei einer Drehung der Zelle um 360° konnte also zweimal kurzzeitig beobachtet werden. Dadurch trat eine Lichtverringerung auf den 20. Teil der Intensität bei ruhender Zelle ein. Die Glasfenster waren 2 mm dick und bestanden aus Schwerflintglas SF 6 von Schott & Gen., Jena. Diese Glassorte wurde deshalb nach längeren Untersuchungen gewählt, weil sie eine verschwindende Maxwell-Konstante besitzt, also bei der Belastung durch die schnell rotierende Flüssigkeit auch keine bzw. nur eine geringe Spannungsdoppelbrechung zeigte. Die einwandfreie Beschaffenheit der Gläser wurde durch Beobachten bei leerer und mit Wasser gefüllter, rotierender Zelle nachgeprüft, und zwar vor und nach den eigentlichen Messungen. Die Rotationsachse der Zelle lag waagrecht, senkrecht zur Lichtrichtung. Die Zellen wurden durch einen Motor angetrieben, der bis zu 200 Umdrehungen/sec zuließ. Die Messung der Drehgeschwindigkeit erfolgte mit einem Stroboskop (Zeiß-Ikon). Um zu überprüfen, ob nicht etwa durch andere Einflüsse eine Doppelbrechung vorgetäuscht werden könnte, wurden die Zellgläser einem Druck von 15 Atm. ausgesetzt, wobei sich ebenfalls keine Doppelbrechung zeigen durfte. Außerdem wurde in den Fällen, bei denen eine Doppelbrechung der rotierenden Lösung gefunden wurde, die Polarisationsebene des Lichtes um 45° gedreht, so daß sie parallel oder senkrecht zur Rotationsachse verlief. In diesen Fällen verschwand die Doppelbrechung, ein Zeichen, daß die Rotationsachse eine Art optische Achse der Flüssigkeit darstellte, d. h., daß die Rotation tatsächlich als Ursache der Doppelbrechung anzusprechen war.

Meßergebnisse

Normale, niedermolekulare Flüssigkeiten zeigten keinerlei Effekt, wie es auf Grund der Abschätzung zu erwarten war. Die am Anfang der Untersuchungen beobachteten Phasendifferenzen ließen sich durch Benutzung einwandfreierer Gläser (SF 6) und bessere Lagerung derselben beseitigen. Diese Substanzen konnten somit als Prüfungssubstanzen für einwandfreies Arbeiten der Anordnung benutzt werden.

Danach wurden verschiedene Lösungen von Zellulose in Azeton und von Polystyrol (EF) in Benzol bei Konzentrationen bis zu 5% untersucht[2]). Auch hier zeigte sich kein Effekt. Dies ist einmal im Vergleich zu den weiter unten folgenden Ergebnissen durch die Größe des Molekulargewichtes verständlich. Andererseits wird die Verschlaufung und Knäuelung der langen Kettenmoleküle, aus denen diese Stoffe aufgebaut sind, einer Orientierung stark entgegenwirken.

Meßbare Doppelbrechungen ergaben sich bei Lösungen von Fibrinogen aus Rinderplasma, Diphtherie-Antitoxin vom Pferd und Kasein[3]). Diese Eiweiße wurden sämtlich in physiologischer Kochsalzlösung gelöst; die Konzentrationen der Antitoxin-Lösungen wurden durch Einwägen, die der anderen Lösungen nachträglich durch Trocknung bei etwa 80° C festgestellt. Die auftretenden Doppelbrechungen selbst waren klein; eine quantitative Verfolgung der Frequenzabhängigkeit war daher nicht möglich. Es wurde jeweils bei etwa 50 Umdrehungen/sec und danach bei 192 Umdrehungen/sec gemessen. Im ersten Fall war die Doppelbrechung noch kaum feststellbar, so daß man also annehmen kann, daß die Zunahme sicherlich schneller als mit der ersten Potenz der Frequenz erfolgte. Die Ergebnisse im einzelnen waren bei 192 Umdrehungen/sec:

1. Fibrinogen:
   a) 0,44 g/100 cm³ ergaben —8 Skt, d. h. $\Delta = -0{,}0041$
   b) 0,22 g/100 cm³ ergaben —4 Skt, d. h. $\Delta = -0{,}0020$.

Die zweite Lösung wurde hergestellt durch Zugabe von Glyzerin zu a), das allein ebenfalls keinen Effekt zeigte. Dadurch war die Viskosität im zweiten Falle wesentlich größer. Ältere Fibrinogen-Lösungen, bei denen das Fibrinogen als Fibrin ausgefallen war, zeigten nach Abfiltrieren der Fibrin-Fäden keine Doppelbrechung mehr.

2. Diphtherie-Antitoxin:
   a) 1,66 g/100 cm³ ergaben — 7 Skt, d. h. $\Delta = -0{,}0038$
   b) 2,15 g/100 cm³ ergaben —10 Skt, d. h. $\Delta = -0{,}0051$.

3. Kasein:
   0,21 g/100 cm³ ergaben — 5 Skt, d. h. $\Delta = -0{,}0026$.

Die angegebenen Werte sind Mittelwerte aus je 20 Messungen. Die Ungenauigkeit betrug etwa ± 25%. Diese relativ großen Fehler haben ihre Hauptursache in der geringen Lichtstärke und sind stark von Ermüdungserscheinungen des Auges abhängig. Es wurde bei Zimmertemperatur gemessen, also $\vartheta = 297°$ K.

Diskussion der Meßergebnisse

Die Ergebnisse 1a, b und 2a, b zeigen, daß bei den verwendeten Konzentrationen lineare Abhängigkeit der Doppelbrechung

[2]) Für die Bereitstellung dieser Lösungen bin ich Herrn Dipl.-Phys. G. Kröber zu Dank verpflichtet.

[3]) Reines Fibrinogen und Diphtherie-Antitoxin wurden von den Behring-Werken, Marburg, durch Herrn Dr. H. E. Schulze und Kasein von Herrn Doz. Dr. R. Emmrich, Halle, zur Verfügung gestellt; ihnen sei für ihre Hilfe an dieser Stelle besonders gedankt.

von der Konzentration besteht, wie es auch Gl. (7) fordert. Darüber hinaus zeigt 1., daß die Abhängigkeit von der Viskosität nicht meßbar war. Einen besonderen Hinweis verdient auch das Vorzeichen. Auf Grund der Silbermannschen Theorie der Polarisierbarkeiten ist im allgemeinen in Richtung der größten Achse eines Moleküls auch die größte Polarisierbarkeit zu erwarten. Das Trägheitsmoment, bezogen auf diese Achse, ist dann natürlich kleiner als das für die hierzu senkrechten Achsen; d. h. also Θ_4 und damit B_r bzw. Δ wird im Normalfall negativ sein, was auch beobachtet wurde.

Die quantitative Auswertung ist z. Z. noch nicht möglich, da hierzu die Kenntnis weiterer Daten notwendig wäre. Zur Abschätzung wird es jedoch ganz nützlich sein, die hier zu erwartenden Werte mit denen anderer Substanzen zu vergleichen. Edsall[4]) gibt für Fibrinogen aus menschlichem Plasma folgende Werte an: Molekulargewicht 500000, große Achse 70 mμ, Verhältnis von großer zu kleiner Achse 18. Da für das hier verwendete Fibrinogen zumindest größenordnungsmäßig dieselben Verhältnisse vorliegen dürften, sollen hier diese Werte mit den gemessenen verglichen werden.

Benutzen wir hiervon zunächst nur das Molekulargewicht zur Berechnung der Teilchenzahl pro cm³, so ergibt das für eine Konzentration von 0,0044 g/cm³ einen Wert für $N = 5{,}34 \cdot 10^{15}$ cm^{-3}. Aus den gemessenen Daten folgt $B_r = \Delta/l\,\omega^2 = -2{,}85 \cdot 10^{-10}$ sec^2 cm^{-1}. Der mittlere Brechungsindex der Lösung wurde zu $n = 1{,}3362$ gemessen; damit wird Θ nach (8)

$$\Theta_4 = \frac{3}{\pi} \cdot \frac{n \cdot \lambda_0}{(n^2+2)^2} \cdot \frac{B_r}{N} = -2{,}63 \cdot 10^{-31}\ \text{cm}^3\,\text{sec}^2.$$

Jetzt berechnen wir aus den Werten für menschliches Fibrinogen Θ_4. Dem Molekulargewicht entspricht eine Masse von $m = 8{,}25 \cdot 10^{-19}$g. Faßt man das Molekül als Stab auf, wie es auf Grund anderer Betrachtungen glaubhaft erscheint[5]), dann ist, wenn die große Achse die ξ-Achse sein soll, $I_\xi = 15{,}6 \cdot 10^{-38}$g cm² u. $I_\eta = I_\zeta = 3370 \cdot 10^{-38}$gcm². Für ein rotationssymmetrisches Molekül, wie man es hier annehmen kann, reduziert sich (5b) zu

$$\Theta_4 = -\frac{2}{45\,k\vartheta}(b_\xi - b_\eta)\,(I_\xi - I_\eta). \qquad (10)$$

In unserem Falle wird also

$$\Theta_4 = -3{,}64 \cdot 10^{-18}\,(b_\xi - b_\eta)\ \text{sec}^2.$$

Aus beiden Werten zusammen ergäbe sich

$$b_\xi - b_\eta = 7{,}22 \cdot 10^{-14}\ \text{cm}^3.$$

Dieser Wert ist etwas groß; für die mittlere Polarisierbarkeit eines Fibrinogen-Moleküls erhält man aus den gemessenen Werten des Brechungsindex für Lösung und Lösungsmittel einen Wert in der Größenordnung von 10^{-19} bis 10^{-20}. Die Differenz zu dem oben abgeschätzten Wert wird man nicht allein dem Unterschied in der Größe und in den Eigenschaften von menschlichem und dem hier vorliegenden tierischen Fibrinogen und der Ungenauigkeit der Meßmethode zuschreiben können. Die Hauptursache wird man in der hier angesetzten Größe für das Trägheitsmoment suchen müssen. Es ist unwahrscheinlich, daß diese Protein-Moleküle sich unabhängig voneinander und vom Lösungsmittel bewegen. Man wird vielmehr annehmen müssen, daß sich jeweils mehrere zusammenlagern, zumindest aber, daß mit jedem Molekül eine Hydrathülle verbunden ist, die sich mit dem Molekül einstellt, also mit zu dessen Trägheitsmoment beiträgt. Da das Trägheitsmoment mit der 5. Potenz des Teilchenradius wächst, läßt sich die hier auftauchende Differenz leicht erklären.

Im allgemeinen wird man in umgekehrter Richtung vorgehen, als es hier — bedingt durch die vorliegenden Daten der untersuchten Substanzen — möglich war. Unter Hinzuziehung des Depolarisationsgrades läßt sich bei rotationssymmetrischen Teilchen aus der Rotationsdoppelbrechung die Differenz der Hauptträgheitsmomente berechnen, ohne daß man das Molekulargewicht zu kennen braucht. Voraussetzung ist dabei lediglich, daß der Depolarisationsgrad der zu untersuchenden Moleküle den des Lösungsmittels wesentlich überwiegt, so daß letzterer nicht berücksichtigt zu werden braucht. (Zur Unterscheidung von der Doppelbrechung sei hier der Depolarisationsgrad mit Δ^* bezeichnet).

Bekanntlich gilt (vgl. z. B. [6])):

$$\frac{10\,\Delta^*}{6-7\,\Delta^*} = \frac{(b_\xi - b_\eta)^2 + (b_\eta - b_\zeta)^2 + (b_\zeta - b_\xi)^2}{(b_\xi + b_\eta + b_\zeta)^2} \qquad (11)$$

Für rotationssymmetrische Moleküle ($b_\eta = b_\zeta$) vereinfacht sich diese Gleichung zu

$$\frac{5\,\Delta^*}{6-7\,\Delta^*} = \frac{(b_\xi - b_\eta)^2}{(3\,b)^2}. \qquad (12)$$

[4]) Edsall, Fortschr. chem. Forsch. **1**, 119 (1949).
[5]) Edsall, Foster u. Scheinberg, J. Amer. chem. Soc. **69**, 2731 (1947).
[6]) Stuart, Molekülstruktur (Berlin 1934).

wobei wiederum $(b_\xi + b_\eta + b_\zeta)/3 = b$ gesetzt wurde. Andererseits ist nach der Lorentz-Lorenzschen Gleichung

$$b = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{3}{4\pi N}. \qquad (13)$$

Damit wird aus (8), (10), (12) und (13)

$$I_\xi - I_\eta = \frac{30\, k\, \vartheta \cdot n \cdot \lambda_0 \cdot B_r \sqrt{6 - 7\,\Delta^*}}{(n^2+2)(n^2-1)\sqrt{5\,\Delta^*}}. \qquad (14)$$

Durch Messung von B_r, n und Δ^* läßt sich also die Differenz der Hauptträgheitsmomente der Moleküle bzw. der sich als Ganzes drehenden Komplexe ermitteln.

Diese Beziehung konnte jedoch nicht nachgeprüft werden, da der Depolarisationsgrad nicht bekannt war.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. Dr. W. Ilberg, dem Direktor des Physikalischen Institutes, für die Bereitstellung von Institutsmitteln zur Durchführung dieser Versuche danken. Herr Prof. Dr. F. H. Müller-Marburg förderte diese Arbeit durch wertvolle Hinweise. Ihm sowie Herrn Mechanikermeister Hartmann, der die Rotationszellen anfertigte, auch an dieser Stelle zu danken, ist mir eine angenehme Pflicht.

Zusammenfassung

Es wird eine neue Methode beschrieben, bei welcher sich aus der an der rotierenden Substanz gemessenen Doppelbrechung Rückschlüsse auf die Asymmetrie der Moleküle bzw. der Molekülkomplexe ziehen lassen. In den wesentlichen Punkten wird die Theorie durch Experimente bestätigt. Nach weiterem Ausbau der Methode könnte es in Verbindung mit Messungen des Depolarisationsgrades möglich sein zu entscheiden, ob die rotierenden Moleküle Stäbchen- oder Scheibenform haben. Dies ist auf Grund von Messungen der Strömungsdoppelbrechung allein noch nicht möglich. Hierzu wäre es aber notwendig, zu größeren Rotationsgeschwindigkeiten überzugehen.

Aus dem Institut für Kolloidkunde und dem Medizinisch-Biologischen Laboratorium Poppenhausen a. d. Wasserkuppe

Natrium-Ätherosole

Von F. J. Lauer

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 17. Februar 1951)

1. Rückblick auf bekannte Verfahren zur Darstellung von Alkali-Ätherosolen

Aus praktischen Erwägungen interessierte es, ein möglichst einfaches, für die Wissenschaft und Technik gebräuchliches Verfahren zur Herstellung von Alkali-Ätherosolen, insbesondere Natrium-Ätherosolen, zu entwickeln. Alle bisher bekannten Verfahren konnten keinen Anspruch darauf erheben, einen technisch-praktischen Wert zu besitzen. Sie dienten zur Vertiefung der wissenschaftlichen Erkenntnisse.

Für Demonstrationszwecke in Vorlesungen und Übungen erfreute sich die klassische Anordnung The Svedberg[1]) besonderer Berühmtheit. Obwohl die Apparatur noch einen ziemlichen Aufwand erforderte, konnte der Versuch zur Darstellung von Natrium-Ätherosol mit den Mitteln eines guten Laboratoriums durchgeführt werden. Häufig mißlang der Versuch, wenn nicht, war die gewonnene Menge an Natrium-Ätherosol für praktische Zwecke oder wissenschaftliche Versuche infolge der geringen Ausbeute selten zu verwenden.

Vor Svedberg hatte C. Benedicks [2]) sich mit der elektrischen Kolloidbildung befaßt. Er sprach davon, daß die Vorgänge nicht auf „Dispersoidchemie, sondern Dispersoidphysik" zurückzuführen seien. Die elektrischen Zerstäubungsvorgänge seien thermisch-mechanische Schmelzvorgänge. Die verantwortlichen dispersoid-physikalischen Größen für die Zerstäubungsvorgänge seien die Schmelzwärme, die Wärmeleitfähigkeit, die Dampfbildungswärme, Viskosität und Oberflächenspannung des Materials. Er fand, daß die Zerstäubungsenergie direkt proportional der totalen Schmelzwärme war. Hierbei wurde unter Zerstäubungsenergie die Energiemenge verstanden, die eine Gewichtseinheit der Substanz zerstäubt. Benedicks zergliederte die elektrische Zerstäubungsmethode in die drei Vorgänge: 1. Bildung wirklicher Kolloide, 2. Bildung suspendierter Partikel (Kügelchen) und 3. Bildung gröberer leicht erkennbarer Kugeln, die leicht zu Boden sinken.

Wenn auch die Zerteilungsergebnisse hierdurch in groben Zügen wiedergegeben wurden, war über den eigentlichen Vorgang der Kolloidbildung nichts ausgesagt. Ihr Wesen wurde nicht erkannt. Im gleichen Jahr, in dem Svedberg sein Buch über die Herstellung kolloider Lösungen veröffentlichte, erschien eine Arbeit von S. Bodforß und P. Frölich[3]). Es wurden Cu, Mg, Al und Ag untersucht. Über die Herkunft der verschiedenen Teilchen wurde ausgesagt, daß die grobdisperse Fraktion des zerstäubten Kolloids von mechanisch zerstäubten Metallpartikeln herrührt, während die kleineren Partikel durch Metalldampfkondensation entstehen. Die Zerstäubung bei der elektrischen Kolloidsynthese

[1]) The Svedberg, Die Methoden zur Herstellung kolloider Lösungen, 476—486 (Dresden und Leipzig 1922).

[2]) Benedicks, C., Kolloid-Beih. **4**, 229 (1913).

[3]) Bodforß, S. u. P. Frölich, Kolloid-Beih. **16**, 301 (1922).

wurde als ein fast ausschließlich thermisches Phänomen erkannt; im Lichtbogen verdampftes Metall kondensierte sich zu dem Kolloid in der Flüssigkeit. Die mechanische Betrachtungsweise Benedicks[2]) für die elektrische Kolloidsynthese wurde abgelehnt außer für die Bildung der grobdispersen Partikel. Die thermische Ursache der Kolloidbildung erfuhr eine Stütze durch die Feststellung, daß die Kolloidbildung von der Sekundärspannung unabhängig ist, dagegen von der effektiven Stromstärke abhängt. Nach dem Jouleschen Gesetz war die Stromstärke für die thermische Energie in besonders hohem Maße verantwortlich bei einem Ohmschen Widerstand des Systems und bestimmter Zeitdauer der elektrischen Einwirkung. Die Zerstäubung war von der Primärfrequenz unabhängig.

Zwei Jahre später 1924 wurden Wechselstrom-Zerstäubungen durch F. O. Kraemer und The Svedberg[4]) untersucht. 1926 wurde Silber in Naphthalin untersucht[5]). 1927 begannen die Veröffentlichungen aus der russischen Schule[6]), die im Verlaufe der nächsten Jahre sehr exakte Ergebnisse zeitigten. Streng definierte Zerstäubungsenergien, die mit Hilfe von ungedämpften elektrischen Schwingungen hergestellt wurden, fanden Behandlung in einer kanadischen Arbeit[7]). Sie beschäftigte sich mit Organosolen von Schwermetallen sowie von Mg, Cu, Hg und Alkalimetallen, die mit streng sinusförmigem Wechselstrom hergestellt wurden. Die russischen Arbeiten wurden 1933 fortgeführt[8]). Die von Schalnikoff und Mitarbeitern mit großem Aufwand durchgeführten Untersuchungen ergaben eindeutig den rein thermischen Charakter der Alkali-Ätherosol-Bildung. Die Alkalimetalle wurden einmal mittels Elektrowärme im Vakuum von 1—0,1 mm Quecksilberdruck verdampft und gemeinsam mit Äther an einer mit flüssiger Luft gekühlten Rückfluß-Fläche kondensiert. Die beiden Komponenten flossen in das Lösungsmittel zurück und bildeten eine immer konzentrierter werdende kolloide Lösung. Nach eigenen Angaben der Verfasser war „diese Methode infolge ihrer geringen Produktivität nicht brauchbar."

Eine elegante Laboratoriums-Methode zur Darstellung von kolloidem Natrium in Xylol und Butadien wurde von den gleichen Verfassern unter Verwendung der Foucaultschen Wirbelströme eines Hochfrequenzofens angewandt. Das in einer Glas-Ampulle im Lösungsmittel bei —50° bis —80° C und 10—100 mm Quecksilber-Druck befindliche Natrium, das seinerseits nochmal mit einer Metallkapsel umgeben war, wurde durch einen Hochfrequenzofen 2—30 Sek. erhitzt. Der Hochfrequenzofen wurde ausgesteuert durch eine Senderöhre mit 10 kW Leistung. Die entstehenden Metalldämpfe kondensierten direkt im Lösungsmittel kolloidal. Die höchste Konzentration der stabilen Sole lag bei 0,3%. Temperaturerhöhungen der Sole führten zu stürmischen Polymerisationsprozessen und begrenzten die Stabilität der Sole. Wegen der schwierigen apparativen Vorbereitungen und der geringen Ausbeute war diese elegante Methode für die praktische Darstellung von Natrium-Organosolen nicht brauchbar. Die Verfasser fanden, daß bei Herstellung kolloider Lösungen von Natrium in Äther, Butadien u. a. die Temperatur des Dispersionsmittels niedrig liegen muß, damit keine Verkohlung bzw. Verunreinigung des Lösungsmittels oder eine chemische Wechselwirkung mit Natrium möglich wird. Die Grenztemperatur für Verkohlungsvorgänge wurde bei 500—600° C gefunden.

Aus den eigenen Untersuchungen konnte immer wieder bestätigt werden, was die russische Schule hinsichtlich des Wassergehaltes des Dispersionsmittels fand. Im Gegensatz zu den scharfen Anfangs-Trocknungen bei der Svedbergschen Methode wurde gefunden, daß in trocknen Lösungsmitteln die Reaktionseinleitung zur Herstellung hochkondensierter Sole unmöglich ist. In feuchten Lösungsmitteln gelang es, die Konzentration der Kolloid-Lösung bis zu 0,3% zu steigern. Weiterhin ließ sich zeigen, daß das Alkalihydroxyd, das sich in der ersten Zeit der Kolloidbildung mit dem Wasser des Lösungsmittels umsetzt, Schutzfunktion übernimmt. Wurde die Kolloidkonzentration größer, so genügte der Alkalihydroxydschutz nicht mehr, und die Sole koagulierten plötzlich unter Farbumschlag.

Im folgenden sollen Verfahren behandelt werden, die einerseits die wissenschaftliche Erkenntnis der elektrothermischen Bildungsweise der Natrium-Ätherosole bestätigen und andererseits einen Weg zeigen, der praktisch zur Gewinnung von Alkali-Ätherosolen beschritten werden kann.

2. Die Darstellung von Natrium-Ätherosolen durch oszillatorische Stoßentladung in offener Apparatur

a) Dispergier-Kondensations-Verfahren am Gleichstromnetz

Die Gewinnung von Natrium-Ätherosolen läßt sich am Gleich- und Wechselstromnetz durchführen. Die Darstellungsanordnung bei Verwendung des Gleichstromnetzes ist aus Abb. 1 ersichtlich.

Der Gleichstrom eines 220 Volt-Netzes wird mittels Motorunterbrecher zerhackt, so daß für die Aufladung des Kondensators C eine Frequenz zwischen 50—1000 Hertz gewählt werden kann. Es bildet sich ein elektrischer Schwingungskreis aus mit Mikrofunkenstrecken zwischen den Natrium-Metallkügelchen und Elektroden R und S im Zerschlagungsgefäß ZG, wobei die Selbstinduktion und Kapazität des Kondensators,

[4]) Kraemer und The Svedberg, J. amer. chem. Soc. **46**, 1980 (1924).
[5]) Bogdany, Boehm u. Poenyi, Z. Phys. **40**, 211 (1926).
[6]) Roginsky, S. und A. Schalnikoff.
[7]) Fraser, A. N. u. J. Gibbard, Canad. J. Res. **1932**, 133.
[8]) Gen, M. J., J. L. Zelmanoff und A. Schalnikoff, Kolloid-Z. **63**, 263 (1933).

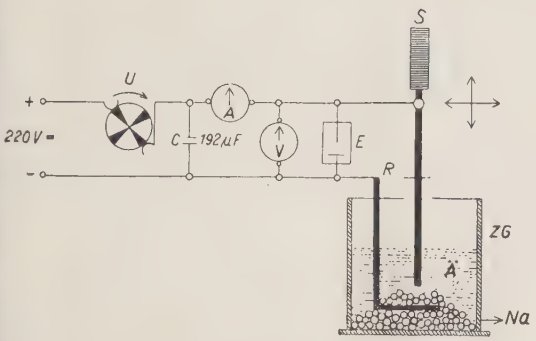


Abb. 1 U = Motorunterbrecher, Unterbrechungszahl n = 50 - 1000/sek, A = Amperemeter, V = Voltmeter, E = Entladungsröhre als Indikator und Spannungsglätter (Stabilisator), ZG = Zerschlagungsgefäß, R = Ringelektrode (Aluminium), S = bewegliche Stabelektrode (Aluminium), Bewegungsmöglichkeit ↔ ↕, Na = Natriumkugeln, Ä = Äther, C = Kondensator

des Voltmeters, der Entladungsröhre und der Leitung die Frequenz bestimmen. Als Strom- und Spannungsmeßgeräte dienen Multimeter von Niaef-Utrecht. Durch die bewegliche Stabelektrode S kann die Entladungsstromstärke auf ein optimales Maß eingestellt werden. Zu Beginn der Natrium-Dispergierung muß die Stromstärke gering sein, da nur wenige Entladungsfunkenstrecken zwischen den Elektroden und den Natriumkügelchen in Aktion treten können, wenn nicht Kohlenstoff aus dem organischen Dispergiermittel ausgeschieden werden soll. Der Entladungsvorgang bedarf einer besonderen Einleitungszeit, in welcher die bewegliche Stabelektrode S durch die Natriumkügelchen geführt werden muß. Es bilden sich durch Berührung Mikrofunkenstrecken unter gleichzeitiger Zerstörung der feinen Hydroxydschichten, die um die Natriumkügelchen lagern. Zugleich dispergieren Natrium-Atome aus dem Metallverband, bilden Schutzkolloide in Form von Natrium-Hydroxyd und bewirken eine scharfe Trocknung desÄthers, der — auch nach Trocknung über Natrium-Metall — noch feinste Wasserspuren enthält. Sobald der Äther durch atomares Natrium absolut trocken ist und ausreichend Schutzkolloide gebildet sind, setzt die Bildung von kolloidem Natrium ein durch Kondensation von Natrium-Dampf im Äther. Das Funkenspiel verläuft jetzt selbständig, ohne daß die Elektrode S bewegt werden muß. Die Ätherlösung färbt sich über violett-Purpur nach blau bis zum tiefen satten Blau.

Das Gleichstrom-Netz erfordert im Gegensatz zum Wechselstrom-Netz mehr Zeit für die Durchführung des Dispergier-Kondensations-Verfahren.

b) Dispergier-Kondensations-Verfahren am Wechselstrom-Netz

Die Natrium-Ätherosol-Darstellung am Wechselstrom-Netz erfolgt in der in Abb. 2 wiedergegebenen Apparatur. In vorliegendem Falle wird ein Gleichstrom von 110 Volt durch einen Umformer U umgeformt in Wechselstrom von 90 Volt und 50 Hertz. Durch einen Hochspannungstransformator mit einem Übersetzungsverhältnis 1 : 7 wird die Primärspannung auf ca. 600 Volt transformiert und einem Schwingungskreis zugeführt mit Funkenstrecke F und Kondensatorkette C, bestehend aus 5 Kondensatoren je 0,1 µF Kapazität für eine Betriebsspannung von 2000 Volt. Von der Kondensatorkette wird die Arbeitsenergie an den Belegungen eines Kondensators abgegriffen. Die oszillierende Spannung kann durch den Elektroden-Abstand im Zerschlagungsgefäß ZG variiert werden zwischen 200 und 600 Volt. Als Meßinstrumente dienen die schon benannten Strom- und Spannungsmesser u. die Entladeröhre E als Glätter und Indikator für Elektroden-Kurzschluß. Für Abb. 2 gelten alle bei Abb. 1 schon genannten Bezeichnungen.

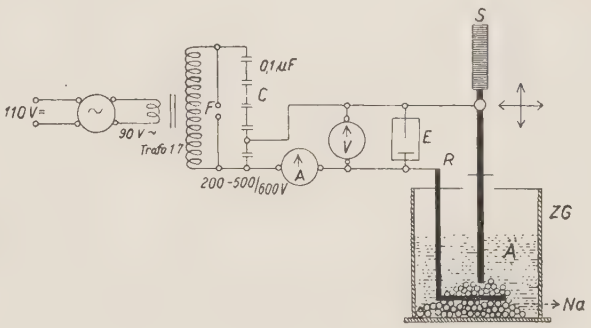


Abb. 2 Schaltung bei Wechselstrom

Im folgenden sei der Ablauf einer Natrium-Ätherosol-Darstellung beschrieben:

In das Gefäß ZG werden nicht vorbehandelter, ungetrockneter Äther sowie kleine Natrium-Kügelchen eingebracht. Diese werden durch Erwärmen von Natrium-Metall unter Xylol bei gleichzeitigem Rühren gebildet. Nach Anlegung der oszillierenden Spannung kann die bewegliche Tauch-Elektrode S in einem optimalen Abstand (ca. 1—2 mm) von den Natrium-Kugeln manipuliert werden, so daß die Spannungsanzeige 200 Volt angibt und die Entladungsröhre glimmt. Bei der Elektrodenbewegung macht sich ein knirschendes Geräusch bemerkbar, das von Funkenstrecken zwischen S und Natrium-Kugeln herrührt. Im Falle des inneren Kurzschlusses verlöscht die Glimmlampe. Durch Beobachten der Glimmentladung läßt sich somit der optimale Elektrodenabstand überwachen. Es bildet sich kolloides Na-

trium, das zuerst zur Trocknung des Äthers verbraucht wird und als NaOH Schutzkolloid-Funktionen übernimmt. Diese Schutzkolloide wirken entladungsfördernd, so daß sich freie Natrium-Kolloide im Äther bilden können. Jetzt geht die Entladung erleichtert vor sich ohne Manipulieren mit der Tauchelektrode S. Der Elektroden-Abstand vom metallischen Natrium kann sich auf 2—4 mm vergrößern, wobei die Spannung auf ca. 400 Volt ansteigt. Es entstehen Mikrofunkenstrecken, die zuerst gelbweißes und später violettes bis blaues Licht emittieren.

Im Verlauf der Entladung bildet sich ein kolloides Natrium-Ätherosol, das mit zunehmender Konzentration eine Farbveränderung von Hellpurpur-violett nach sattem Dunkelblau ergibt. Die spektroskopische Beobachtung läßt deutlich sichtbar eine Umkehrung der D-Linie erkennen, die auf eine Kondensation des kolloiden Natriums aus atomarem Dampf hinweist. Außer der Kondensation des Natrium-Dampfes bilden sich primär durch die mechanische und thermische Beanspruchung des Natriummetalls bei der oszillatorischen Stoßentladung größere Natrium-Kolloide. Beweis dafür ist die purpurviolette Farbe zu Beginn der Dispersion. Die Purpurteilchen bilden zu Beginn in der hellen Ätherphase deutliche Wolken, die sich immer mehr verdichten und wieder in den Entladungsvorgang der oszillatorischen Stoßentladung eingehen. Sie werden bei der Bildung der Mikrofunkenstrecken weiter dispergiert, vergasen und kondensieren sich zu feinsten Natrium-Kolloiden, so daß eine dunkelblaue, satte Ätherosolfarbe entsteht. Entsprechend der Größenordnung der Natrium-Kolloide tritt das entsprechende Maximum der Lichtwellenlänge oder Farbe in Erscheinung, das von langen zu kurzen Wellenlängen sich abändert.

3. Energie-Verhältnisse bei der Darstellung von Natrium-Ätherosolen

In einem Zerschlagungsgefäß werden 60 mg Natrium in 30 ccm Äther dispergiert zu einem dunkelblauen Natrium-Ätherosol. Dabei wird eine Stromarbeit von 2880 Wattsec. benötigt, die sich errechnet aus dem Produkt von effektivem Mittelwert der elektrischen Spannung E_{eff}, der Stromstärke J_{eff} und der Arbeitszeit des Stromes T. Mittels Niaef-Multimeter wurde gemessen: $E_{eff} = 800$ Volt; $J_{eff} = 7{,}5$ mA. Die Arbeitszeit des Stromes war T = 8 Min. Die mittlere Wirkleistung betrug somit $J_{eff} \cdot E_{eff} = 0{,}0075 \cdot 800 = 6$ Watt. Die Stromarbeit A ist dann bei T = 8 Min.: A = 6 Watt. 480 Sek.; A = 2880 Wattsec. Die quantitative Natrium-Bestimmung[9]) ergibt in diesem Falle einen Natrium-Gehalt von 2 mg/ccm (0,2%). Energieverluste treten im geringen Maße auf durch Wärme- und Lichtabstrahlung. Die Temperatur des Äthers und des Gefäßes erhöht sich während der Dispergierung von 19° auf 28° Cels. Durch Leerversuche können die Abstrahlungsverluste weitgehend ermittelt werden. Sie sind bei der Bestimmung der Stromarbeitswerte berücksichtigt.

Wenn 30 ccm Natrium-Ätherosol mit je 2 mg Natrium/ccm 2880 Wattsec. erfordern, benötigt 1 mg des vorliegenden kolloiden Natriums 48 Wattsec. oder 1 g : 48000 g Wattsec. $= 1{,}33 \cdot 10^{-2}$ kWattstd. Bekannt sind die theoretischen Bildungsenergien von 1 Mol Na_2 mit 33,4 Kal/Mol[10]) und von 1 Mol Na mit 25,9 Kal/Mol, oder umgerechnet benötigen 1 g Na_2 $0{,}845 \cdot 10^{-2}$ kWattStd. und 1 g Na $1{,}462 \cdot 10^{-2}$ kWattStd. Den theoretischen Werten stehen die praktischen Meßwerte gegenüber mit $1{,}33 \cdot 10^{-2}$ kWattStd./g des vorliegenden kolloiden Natriums. Die Meßwerte führen zu bestimmten Vorstellungen über den Vorgang der Natrium-Ätherosolbildung. Diese sind konkret derart aufzufassen, daß bei der Bildung von Natrium-Ätherosol sich aus dem polymolekularen Natriummetall primär atomarer Natrium-Dampf bildet, der sich später zu kolloidem Natrium kondensiert, so daß der Bildungswert 1,33 mal 10^{-2} kWattStd. ein Mittelwert einzelner Bildungsvorgänge ist.

Somit setzt sich die Natrium-Ätherosol-Bildung aus folgenden Stufen zusammen: 1. Bildung größerer Natrium-Teilchen, die mit Feuchtigkeit Natrium-Hydroxyd als Schutzkolloide ergeben. 2. Bildung von Natrium-Teilchen, die purpurfarbene Wolken ergeben. 3. Bildung von atomarem Natrium-Dampf Na (spektroskopisch beobachtbare Umkehrung der Natrium-Linie). 4. Kondensation von Na zu kolloidem Natrium (Blaufärbung der Lösung).

4. Technische Verwertung der Alkali-Ätherosole, ihre Stabilität und Lagerfähigkeit

Das Natrium-Ätherosol kann nach der beschriebenen Methode auch für praktische bzw. technische Zwecke hergestellt werden. Ähnlich wie Natrium lassen sich die anderen Alkalimetalle, besonders Kalium, in ihre Ätherosole umwandeln. Nach der theoretischen Bildungsenthalpie ergibt sich für Ka-

[9]) Lauer, F. J., Kolloid-Z. **114**, 104 (1949).
[10]) D'Ans, J. u. E. Lax, Taschenbuch für Chemiker u. Physiker, 320—321 (Berlin 1943).

lium im gasförmigen Zustand bei K: 19,8 Kcal/Mol, bei K_2: 27,0 Kcal/Mol. Diese Werte besagen, daß Kalium geringere Energie benötigt zur Ätherosolbildung als Natrium. Sehr leicht läßt sich eine Legierung Natrium-Kalium im Verhältnis $Na_1 : K_2$ unter Xylol herstellen, die einen Schmelzpunkt von 4,5° C hat und bei Normaltemperatur als leicht bewegliche Flüssigkeit ($d = 0{,}9$) existiert. Die Konzentration kann beliebig über den Wert 0,3%, der beim Natrium-Ätherosol üblich ist, erhöht werden. Es bilden sich dann Pasten als Alkali-Organosole, deren Alkali-Gehalt nach der früher beschriebenen Schnellmethode[9]) sich bestimmen läßt. Die Alkali-Paste zeigt die Erscheinung der Thixotropie auch bei hoher Metallkonzentration. Eine wissenschaftliche und technische Verwertung von Natrium-Ätherosolen oder allgemein Alkali-Ätherosolen ist dort möglich, wo fein verteilte Reduktionsmittel einen starken Sauerstoffentzug erforderlich machen, weiterhin zur absoluten Trocknung von Lösungen, die mit Alkali-Kolloid nicht reagieren, aber auch dort, wo Alkali-Organosole mit Oxydationsmitteln zusammentreffen sollen zur Ausnutzung ihrer momentanen explosiblenOxydationsenergie.Kalium-Natrium-Mischpasten in organischen Dispersionsmitteln sind wegen ihrer hohen Metallgehalte besonders geeignet. Die Stabilität der Alkali-Organosole kann durch Zugabe von Ölsäure erhöht werden, so daß eine mehrtägige Beständigkeit auftritt. Für eine größere Lagerhaltung müssen die Alkali-Organosole in luftdichten Ampullen eingeschmolzen werden und vor Gebrauch durch Schütteln in den Zustand der kolloidalen Lösung bzw. halbflüssigen Paste gelangen.

Zusammenfassung.

Es wird eine praktische Methode zur Gewinnung von Natrium-Ätherosolen am Gleich- und Wechselstrom-Netz beschrieben. Die Energieverhältnisse bei der Darstellung werden untersucht. Aus den Meßwerten der Trennungs- bzw. Bildungs-Energien und der beobachteten Umkehrung der Natrium-Linie während des Bildungsvorgangs von Natrium-Ätherosol wird die Entstehung des Sols als ein Dispersions- und Kondensations-Vorgang erkannt. Die Verwertungsmöglichkeiten von Natrium-Ätherosol und die der thixotropen Paste des Natrium-Kalium-Organosols für wissenschaftliche und technische Zwecke werden erwähnt.

Aus dem Institut für Physikalische Chemie und Kolloidchemie der Universität Köln

Zum Mechanismus der Emulsionspolymerisation

I. Teilchenzahl und Teilchengröße bei der Emulsionspolymerisation des Styrols mit Nekal

Von R. Wintgen und G. Sinn

(Eingegangen am 17. März 1951)

Schichtet man in einem Rundkolben mit Rührer und Rückflußkühler über Wasser, das etwas Emulgator, z. B. Seife und einen Katalysator, z. B. Ammoniumpersulfat, gelöst enthält, Styrol, so bildet sich beim Rühren und Erhitzen durch sogenannte Emulsionspolymerisation ein Polystyrol-Hydrosol, ein Polystyrol-Latex.

Wovon Dispersitätsgrad, Teilchenzahl und Teilchengröße in so hergestellten Polystyrollatices abhängen, soll in der vorliegenden Arbeit untersucht werden*.

Das damals verwandte, von der I. G. Farbenindustrie freundlichst zur Verfügung gestellte Styrol war durch Zusatz von Hydrochinon stabilisiert. Zur Reinigung wurde das anfänglich gelb gefärbte Produkt mehrmals mit einer zehnprozentigen Natronlauge bis zur völligen Entfärbung geschüttelt, stand dann zum Trocknen 12 Stunden lang über festem Ätzkali im Eisschrank und wurde schließlich bei 40° und 12 mm Druck abdestilliert unter Verwendung einer mit Ätznatron gefüllten Kolonne. Das so gereinigte Produkt trübte sich nicht mehr nach Zusatz von Methylalkohol.

Als Emulgator diente Nekal BXG, ebenfalls von der I. G. Farbenindustrie, das nach deren Angaben im wesentlichen als ein noch NaCl und Na_2SO_4 enthaltendes Di-iso-butyl-naphthalin-sulfosaures Natrium angesprochen werden kann.

Als Katalysator wurde Ammoniumpersulfat verwandt, als Puffersubstanz Natriumpyrophosphat.

Die Herstellung des Latex erfolgte in einem dreifach tubulierten, meist 1 Liter fassenden Rundkolben; der mittlere enge Tubus trägt ein

*) Sie war bereits vor rund 10 Jahren abgeschlossen[1]); aus äußeren Gründen werden ihre Hauptergebnisse erst jetzt veröffentlicht.

[1]) Sinn, G., Größe und Ladung der Teilchen in Polystyrol- und Polybutadien-Latices, Inaug. Diss. (Köln 1939).

kurzes Stück Druckschlauch, in welchem unter Glyzerinschmierung der Rührer sich luftdicht drehen kann, die beiden äußeren Tuben dienen zum Anbringen eines Rückflußkühlers und zur Einführung eines Thermometers.

Der Ansatz für eine Emulsionspolymerisation erfolgte nach folgendem Grundrezept. In den Rundkolben kamen 8,5 g Nekal BXG; 1,25 g Natriumpyrophosphat; 215 cm³ Wasser. Nach dem Lösen 0,125 g Ammoniumpersulfat. Nach dem Lösen 125 cm³ Styrol, entsprechend 112,5 g Styrol.

Um den Einfluß der einzelnen Komponenten festzustellen, wurde ihre Menge im Laufe der Untersuchung vielfach variiert. Nachdem der Kolben mit dem Ansatz beschickt worden ist, kommt er in ein Wasserbad, welches nun erst auf 80° angeheizt wird. (Sdp. des Styrols 146°). Unter kräftigem Rühren entsteht dann nach längerer oder kürzerer Zeit allmählich ein Latex. Der Verlauf ist im allgemeinen der folgende: Anfangs schwimmt auf der wässerigen Salzlösung das unveränderte Styrol. Ist die Temperatur in etwa 15 Minuten auf 35°—40° gestiegen, so beginnen die beiden Schichten ineinander überzugehen, wobei die wässerige Schicht milchig wird. Bei 55°—60° sind die beiden Schichten verschwunden, und es ist eine weiße Milch entstanden. Stellt man an diesem Punkte die Rührung einige Zeit ab, so sammelt sich auf der Milch noch monomeres Styrol. Hat die Temperatur 80° erreicht, so ist keine Entmischung mehr zu beobachten. Auf dieser Temperatur wird das Reaktionsgemisch noch einige Zeit gehalten. Ungefähr nach $^1/_4$ Stunde macht sich das Auftreten von Koagulat in zunehmendem Maße bemerkbar, es wird nach Beendigung des Versuches durch einfaches Abgießen aus dem Latex entfernt. Auf so hergestellte koagulatfreie Latices beziehen sich alle unsere Messungen. (Man kann die Menge des Koagulats dadurch erheblich vermindern, daß man das zuerst Ausfallende sofort entfernt. Eine weitere Koagulatbildung tritt dann nicht mehr ein.)

Zur Gehaltsbestimmung an dispersem Polystyrol wurden 2 bis 3 g des Latex mit einem geeigneten Fällungsmittel versetzt und bis zur Klärung der überstehenden Flüssigkeit umgerührt. Bei jedem Versuch ist das verwandte Flockungsmittel angegeben. Das Koagulat wird in einem Glassintertiegel gesammelt, gut ausgewaschen und im Trockenschrank bei 100° bis zur Gewichtskonstanz in 3 bis 4 Stunden getrocknet. Immer wurde die Fällung im unverdünnten Latex ausgeführt; auf diese Weise läßt sich am saubersten und bequemsten arbeiten.

So wird analytisch die Größe σ_ϱ bestimmt: die Gramm Polystyrol in 100 g Latex.

Die Bestimmung der Größe ν_ϱ, der Teilchenzahl in 100 g Latex, erfolgte im Immersions-Ultramikroskop von Zsigmondy.

Als Lichtquelle diente eine Bogenlampe bei einer Stromstärke von 10 Ampère. Gezählt wurde die Teilchenzahl des passend verdünnten Latex im mittleren Quadrat der Netzteilung. Das entsprach bei einer Spalthöhe von 0,07 mm (70 Trommelteilen) und einer Tubuslänge von 185 mm einem beleuchteten Raum von $\varphi = 308 \cdot 10^{-12}$ cm³. Vor jeder Auszählung wurde mit einem gut auflösbaren Goldsol scharf eingestellt.

Wir machten jeweils mehrere hundert Auszählungen an mindestens zwei verschiedenen Verdünnungen. Ergibt sich so bei der Verdünnung des Latex auf das V-fache die Teilchenzahl z in $\varphi = 308 \cdot 10^{-12}$ cm³, so ist die Teilchenzahl in 100 g Latex

$$\nu_\varrho = \frac{z \cdot V}{\varphi} \cdot 100 = 3{,}2467 \cdot 10^{11} \cdot z \cdot V \qquad (1)$$

Einen Amikronenkegel zeigten die Latices im Ultramikroskop nicht, auch erschienen alle Teilchen eines Latex gleich beweglich und gleich hell. Wir sehen die Latices daher als isodispers an.

Folgende Bezeichnungen seien eingeführt:

	Ansatz					
	Monomeres	Wasser	Emulgator	Katalysator	Puffer	Gesamt
g Einwage	S	W	E	U	Y	G
Gewichtsprozent	s	w	e	u	y	100

	in 100 g Latex (gemessen)	aus 100 g Ansatz
g disperses Polymeres	σ_ϱ	σ
Teilchenzahl	ν_ϱ	ν

A = Ausbeute: aus 100 g eingesetztem Monomeren entstandenes disperses Polymeres.
r = Teilchenradius.

Die folgenden Tabellen 1—5 enthalten die Größen σ_ϱ, ν_ϱ, r und A. σ_ϱ ist analytisch, ν_ϱ durch Auszählen im Ultramikroskop gemessen, A und r ergeben sich durch Rechnung. Bei dieser ist unter Dispersionsmittel die wässerige Lösung von Emulgator, Katalysator und Puffer verstanden. Ferner ist zu beachten: aus 100 g Ansatz entstehen 100 g Reaktionsprodukt (Latex + Koagulat).

1. Berechnung von A

In 100 g Ansatz:

s g Monomeres
100 — s g Dispersionsmittel

In 100 g Reaktionsprodukt:
Aus 100 g Ansatz

σ g disperses Polymeres
s — σ g Koagulat
100 — s g Dispersionsmittel
100 — s + σ g Latex

$$\sigma_\varrho = \frac{\sigma}{100 - s + \sigma} \cdot 100$$

$$\sigma = \sigma_\varrho \frac{100 - s}{100 - \sigma_\varrho}$$

$$A = \frac{\sigma}{s} \cdot 100 = \frac{\sigma_\varrho}{s} \frac{100 - s}{100 - \sigma_\varrho} \cdot 100 \qquad (2)$$

2. Berechnung von r

Gewicht eines Teilchens:

$$\frac{\sigma_\varrho}{\nu_\varrho} = \frac{1}{3} r^3 \pi d$$

$$r = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi d}} \cdot \sqrt[3]{\frac{\sigma_\varrho}{\nu_\varrho}} \qquad (3)$$

d, die Dichte des festen, bis zu Ende polymerisierten Styrols ist 1,047, die des flüssigen monomeren Styrols 0,907. Weil die Teilchen in den Polystyrol-Latices nicht aus bis zu Ende polymerisiertem Styrol zu bestehen brauchen, vielleicht auch noch Dispersionsmittel enthalten, wird im folgenden mit der Dichte 1 gerechnet. Dann wird (3) zu

$$r = 0{,}62036 \sqrt[3]{\frac{\sigma_\varrho}{\nu_\varrho}}$$

Einfluß der Polymerisationsdauer

Versuche mit gleicher Zusammensetzung des Ansatzes wurden verschieden lang polymerisiert.

Tabelle 1
Einfluß der Polymerisationsdauer h (in Std.)

S = 112,5 E = 8,5 Y = 1,25 t = 80°
W = 215 U = 0,125

Nr.	h	σ_ϱ	$\nu_\varrho \cdot 10^{-16}$	$r \cdot 10^7$	A
1	½	30,37	19,16	33,6	87,2
2	1	29,60	19,35	33,2	84,0
3	1	32,65	16,23	36,4	96,9
4	2	30,50	12,34	38,9	87,7
5	8	33,82	17,73	35,7	102,1
6	24	33,45	17,14	36,0	100,4

σ_ϱ durch Fällen mit Eisessig bestimmt

Aus Tab. 1 ist kein Einfluß der Polymerisationsdauer auf die Teilchenzahl erkennbar, auch der Radius steigt nur wenig an.

Einfluß der Temperatur

Bei Ansätzen derselben Zusammensetzung wie vorher wurde weiter der Einfluß der Polymerisationstemperatur untersucht (s. Tabelle 2).

Tabelle 2
Einfluß der Polymerisationstemperatur t

S = 112,5 E = 8,5 Y = 1,25
W = 215 U = 0,125

Nr.	t	h	σ_ϱ	$\nu_\varrho \cdot 10^{-16}$	$r \cdot 10^7$	A
11	60°	5	21,75	18,51	30,4	55,6
12	60°	7	27,96	14,16	36,1	77,6
13	80°	2	33,54	17,05	36,1	100,9

σ_ϱ durch Fällen mit Eisessig bestimmt

Polymerisationsversuch Nr. 7 bei 30° führte nicht zu einem Latex, der Ansatz war vielmehr nach zwei Stunden noch zweiphasig, wässerige Schicht und Styrol waren noch vollkommen klar geblieben, nur an der Grenzfläche Wasser/Styrol bildete sich nach längerem Stehen eine leichte Trübung. In Versuch Nr. 8 bei 34° entstand nach 6 Stunden und einstündigem Stehen an der Grenzfläche beider Schichten eine Trübung, etwas stärker als bei 30°. In Versuch Nr. 9 bei 50° war nach 5 Stunden die wässerige Phase leicht getrübt, an der Grenzfläche setzte sich eine Art Niederschlag ab. In Versuch Nr. 10 bei 55° waren nach 6 Stunden auch noch zwei Schichten vorhanden, jedoch konnte man die wässerige Phase schon als verdünnten Latex ansprechen. Erst bei Nr. 11 bei 60° war nach 5 Stunden ein typischer Latex entstanden. Nach dem A-Wert der Tabelle 2 ist nach 5 Stunden die Polymerisation noch nicht beendet, während in dem bei derselben Temperatur ausgeführten Versuch Nr. 12 nach 7 Stunden die Polymerisation erheblich weiter fortgeschritten ist. Dies zeigte sich auch daran, daß man bei dem Versuch Nr. 11, als die Polymerisation abgebrochen wurde, an der Wandung des Kolbens noch durch Kondensation entstehende Styroltröpfchen beobachten konnte, was bei Versuch Nr. 12 schon nicht mehr der Fall war.

Hiernach wurde auch bei allen späteren Versuchen beurteilt, ob eine Polymerisation beendet war oder nicht.

Um festzustellen, ob die vorher bei niedriger Temperatur nicht polymerisierten Gemische sich bei 80° doch weiter polymerisieren lassen, wurde das bei 30° gewonnene Produkt von Versuch Nr. 7 nach sechstägigem

Stehen bei 80° weiter polymerisiert: Versuch Nr. 13. Es zeigte sich, daß die Polymerisation zu Ende ging; in der auffallend kurzen Zeit von zwei Stunden war die Ausbeute auf 100% gestiegen. Die Teilchengröße bei diesem Versuch lag in demselben Gebiet wie in den Versuchen von Tab. 1.

Änderung der Zusammensetzung des Ansatzes

Nach dem Vorhergehenden ließ sich durch Änderung der Polymerisationsdauer und der Polymerisationszeit die Teilchengröße nicht beeinflussen, es wurde daher nunmehr die Zusammensetzung des Ansatzes geändert und zwar zunächst die Menge des Natriumpyrophosphates (Ergebnisse s. Tab. 3). Größere Mengen Natriumpyrophosphat lösen sich auffallend langsam in der Nekallösung. In den Ansätzen 15 bis 18 der Tabelle 3 war die entstehende Lösung außerdem schwach getrübt. Versuch Nr. 4 ist zum Vergleich aus Tab. 1 entnommen.

Tabelle 3

Wechselnde Mengen Natriumpyrophosphat

S = 112,5 E = 8,5 t = 80°
W = 215 U = 0,125

Nr.	Y	h	σ_g	$\nu_g \cdot 10^{-16}$	$r \cdot 10^7$	A
4	1,25	2	30,50	12,34	38,9	87,7
14	5,00	2	33,33	5,65	51,5	97,1
15	12,50	2	22,46	2,91	65,9	60,8
16	12,50	3	15,0	1,46	62,6	37,0
17	12,50	4,5	24,5	3,96	52,9	68,1
18	12,50	6	20,5	3,15	53,8	54,1

σ_g durch Fällen mit Eisessig bestimmt

Bei Zusatz von 12,5 g, also viel Natriumpyrophosphat, sind, wie die gleichen Ansätze 15 bis 18 zeigen, die Polymerisationen schlecht reproduzierbar; nicht nur ist die Polymerisationsdauer verschieden, sondern auch Ausbeute und Teilchenradius. Jedenfalls ist bei diesen Ansätzen mit viel Natriumpyrophosphat die Ausbeute geringer, die Menge des Koagulates also größer. Außerdem nimmt der Teilchenradius bei erhöhtem Natriumpyrophosphat-Zusatz zu. Ob dieses von einer Elektrolytwirkung herrührt oder von einer Änderung des p_H-Wertes, geht aus den beiden folgenden Versuchsreihen mit NaCl- und NaOH-Zusatz hervor.

In die Ansätze 19 bis 24 Tab. 4 kamen statt Natriumpyrophosphat steigende Mengen 10proz. NaCl-Lösung. Wie bei Zusatz von Natriumpyrophosphat tritt auch bei steigendem NaCl-Zusatz eine Trübung der Nekallösung ein. Zu 215 cm³ einer 4proz. Nekallösung muß man 26 cm³ einer 10proz. NaCl-Lösung geben, damit gerade eine Trübung merkbar wird, bei Zugabe von 50 cm³ oder mehr kommt es schon zum Absetzen von Flocken. Auffallenderweise ließ sich aus den unter Zugabe von NaCl hergestellten Latices nur sehr schlecht das Polystyrol mit Eisessig ausfällen, sehr gut aber mit Azeton.

Tabelle 4

Wechselnde Mengen NaCl im Ansatz

S = 112,5 E = 8,5 t = 80°
W = 215 Y = 0

Nr.	cm³ 10 proz. NaCl-L.	U	h	σ_g	$\nu_g \cdot 10^{-16}$	$r \cdot 10^7$	A
19	13	0,125	3	22,0	3,73	52,0	59,3
20	13	0,125	5	30,9	5,68	50,6	94,1
21	26	0,125	3	29,0	1,72	73,8	90,6
22	39	0,50	6,5	19,6	0,925	79,7	57,0
23	50	0,50	5	20,4	0,847	83,1	62,4
24	50	0,50	5	22,0	0,688	91,4	62,7

σ_g durch Fällen mit Azeton bestimmt

Auch hier wird also wie beim Zusatz von Natriumpyrophosphat mit steigendem Salzgehalt die Zahl der Teilchen im Latex kleiner, ihr Radius größer.

Erhielten die Ansätze an Stelle von Natriumpyrophosphat oder NaCl einen Zusatz steigender Mengen NaOH (0,86 bis 8,6 g), so machte sich eine zunehmende Neigung zum Gelatinieren bemerkbar. Bei 8,5 g NaOH war die entstandene Gallerte einige Stunden nach der Polymerisation so fest, daß sie trotz eines Wassergehaltes von 65% nicht mehr mit dem Nickelspatel durchstoßen werden konnte.

Schließlich wird in Versuch 25 bis 46 die Menge des Nekals, also des Emulgators variiert. Um die Elektrolytmenge möglichst niedrig zu halten, wurde kein Natriumpyrophosphat zugesetzt. Der Katalysator kann nicht weggelassen werden, denn ohne $(NH_4)_2S_2O_8$ macht sich in einem Gemisch von Styrol und Nekallösung beim Erwärmen auf 80° auch nach 8 Stunden noch keinerlei Anzeichen zu einer Polymerisation bemerkbar. Die Ansätze enthalten also nur Wasser (215 g), Styrol (112,5 g), $(NH_4)_2S_2O_8$ (0,125—0,5 g) und Nekal (0—8,5 g), s. Tab. 5. Bei den Versuchen ohne Nekal wurde der Polymerisationskolben ganz besonders sorgfältig erst mit Benzol, dann mit einem Gemisch von Chromsäure und Schwefelsäure, dann mit Wasser und schließlich noch durch Ausdämpfen mit Wasserdampf gereinigt, um jede Verunreinigung, die als

Emulgator wirken könnte, nach Möglichkeit auszuschließen.

Bei abnehmender Menge Nekal stieg die Polymerisationsdauer. Bei zwei weiteren auf Nr.46 folgenden Versuchen, ebenfalls ohne Nekalzusatz, mit nur 0,125 g $(NH_4)_2S_2O_8$ war nach 5 bzw. 7 Stunden noch keine Latexbildung eingetreten, die wässerige Phase war nur leicht getrübt. Bei Anwendung von 0,2 g Nekal und weniger mußte zur Beschleunigung der Polymerisation viermal portionsweise je 0,125 g, im Ganzen also 0,5 g $(NH_4)_2S_2O_8$ zugegeben werden. Aus Tab. 5 geht hervor, daß, unabhängig von der Menge des zugesetzten Nekals, des zugesetzten Ammoniumpersulfats und der Polymerisationszeit, σ_ϱ d. h. der Prozentgehalt des Latex an Polystyrol einigermaßen konstant rund 31% bleibt. Würde aller eingesetzte monomere Kohlenwasserstoff ohne Koagulation polymerisiert worden sein, so läge der Polystyrol-Gehalt des Latex zwischen 33,5 und 34%, und A wäre gleich 100. In Wirklichkeit fällt immer ein Bruchteil des eingesetzten Styrols als Koagulat aus. Das Aussehen der Latices ändert sich kontinuierlich mit der Nekalmenge. Latices mit viel Nekal hatten das Aussehen einer Magermilch mit bläulichem Schimmer, bei mittleren Nekalzusätzen glichen die Latices einer Vollmilch, bei Anwendung von wenig Nekal oder besonders ohne Nekalzusatz einer feinteiligen Bariumsulfat-Aufschlämmung. Diese letzten Latices enthalten die größten Teilchen, stehen sie einige Tage ruhig, so sedimentieren sie mit scharfer Grenze, wobei über dem Latex eine blanke wässerige Schicht zurückbleibt. Durch Umschütteln ließ sich die abgesetzte Bodenschicht wieder in den ursprünglichen Latex verwandeln. Bei der Ausfällung der Latices zur gewichtsanalytischen Bestimmung ihres Polystyrol-Gehaltes waren die Latices mit Teilchenradius von 30 bis 100 mμ mit Eisessig quantitativ fällbar, bei Teilchenradius von 100 bis 220 mμ mit verdünnter Salzsäure. Das Koagulat konnte hier mit Wasser ausgewaschen werden. Latices mit einem Teilchenradius über 220 mμ ließen sich erst mit konzentrierter Salzsäure vollkommen zur Koagulation bringen. Beim Waschen dieser Niederschläge im Glassinter-Tiegel mit Wasser trat hier Peptisation des Koagulats ein, so daß zum Auswaschen verdünnte Salzsäure verwandt werden mußte.

Aus Tab. 5 und 6 geht hervor, daß ν_ϱ, die Teilchenzahl in 100 g Latex, mit steigender Nekalmenge zunimmt, und zwar auch dann, wenn, wie in Tab. 6, die Styrolmenge variiert. Die ν_ϱ-Werte dieser Tabelle reihen sich zwischen Versuch 30 und 31 der Tab. 5 ein. Daß der Teilchenradius in Versuch 48 größer ist als in Versuch 47, liegt natürlich an der größeren Styrolmenge.

Es liegt nahe, sich vorzustellen, daß das Nekal bei der Emulsionspolymerisation Keime für die entstehenden Polystyrolteilchen liefert, welche so lange heranwachsen, bis alles monomere Styrol verbraucht ist. Ist die Zahl dieser Nekalkeime der Menge des angewandten Nekals proportional, so

Tabelle 5
Wechselnde Mengen Nekal im Ansatz

	S = 112,5 W = 215		Y = 0 t = 80° U = 0,125 (in Versuch 25 bis 30) = 0,5 (in allen folgenden)			
Nr.	E	h	σ_ϱ	$\nu_\varrho \cdot 10^{-16}$	$r \cdot 10^7$	A
25	8,50	2	32,0	14,5	37,5	93,5
26	8,50	3	29,2	18,3	23,7	82,0
27	4,25	4	34,6	10,7	42,6	103,2
28	2,13	4	27,2	5,26	49,8	72,2
29	1,07	4	31,0	4,09	56,6	86,3
30	1,07	5	31,8	3,13	62,4	89,6
31	0,213	6	30,1	0,435	118	82,6
32	0,213	7	32,5	0,763	101	92,3
33	0,213	7	30,8	0,419	121	85,3
34	0,213	6	32,4	0,448	120	91,9
35	0,130	7	31,3	0,364	127	87,3
36	0,107	8	31,6	0,268	141	88,5
37	0,107	9	29,8	0,276	137	81,4
38	0,107	7	34,5	0,228	153	100,9
39	0,0540	8	24,4	0,110	174	61,8
40	0,0540	9	30,3	0,0760	212	83,3
41	0,0540	8,5	31,0	0,1023	193	86,1
42	0,0270	10,5	29,3	0,0383	263	79,4
43	0,0270	8	30,3	0,0601	229	83,3
44	0,00	13	30,6	0,0204	330	84,5
45	0,00	12	31,8	0,0227	322	89,3
46	0,00	12	31,8	0,0158	364	89,3

In den Versuchen 47 und 48 der Tab. 6 ist die Menge des Styrols variiert.

Tabelle 6
Wechselnde Mengen Styrol im Ansatz

	E = 0,5 W = 215	Y = 0 U = 0,5	t = 80°		
Nr.	S	σ_ϱ	$\nu_\varrho \cdot 10^{-16}$	$r \cdot 10^7$	A
47	11,25	4,57	1,883	38,7	92,0
48	45,00	16,04	1,981	57,8	91,7

muß bei der Emulsionspolymerisation die Zahl der Polystyrolteilchen proportional der Menge des angewandten Nekals wachsen. Bezeichnet man wie bisher mit e die Menge

des Nekals in 100 g Ansatz und, wie schon Seite 104 festgelegt, mit ν die Teilchenzahl welche aus 100 g Ansatz hervorgeht, so müßte sein

$$\nu = k \cdot e \tag{5}$$

ν läßt sich aus unseren Meßdaten berechnen, denn nach S. 105 ist

$$\sigma = \sigma_{\mathfrak{L}} \frac{100 - s}{100 - \sigma_{\mathfrak{L}}} \tag{6}$$

wo σ nach S. 104 die Gramm disperses Polymeres aus 100 g Ansatz bedeutet. Da

$$\frac{\nu}{\nu_{\mathfrak{L}}} = \frac{\sigma}{\sigma_{\mathfrak{L}}}, \text{ folgt}$$

$$\nu = \nu_{\mathfrak{L}} \frac{\sigma}{\sigma_{\mathfrak{L}}} = \nu_{\mathfrak{L}} \frac{100 - s}{100 - \sigma_{\mathfrak{L}}} \tag{7}$$

In der folgenden Tab. 7 sind für sämtliche vorher besprochenen Versuche die nach (7) ermittelten ν-Werte unter $\nu_{gem.}$ mit den zugehörigen e-Werten zusammengestellt, geordnet nach steigenden Werten von e. $\nu_{gem.}/e$ ist, trotzdem die e-Werte um mehrere Zehnerpotenzen variiert wurden, immer von der gleichen Größenordnung, das heißt also, daß ν tatsächlich e proportional ist. Es sind alle Versuche, also auch die Parallelversuche, aufgenommen worden, um eine Vorstellung von der seinerzeit erreichten Reproduzierbarkeit dieser ersten, vorläufigen Versuche zu geben. Der Mittelwert sämtlicher k-Werte beträgt

$$\overline{k} = 7{,}18 \cdot 10^{16} \tag{8}$$

Damit ergibt sich

$$\nu_{ber} = \overline{k} \cdot e \tag{9}$$

Aus ν_{ber} und σ erhält man das berechnete Teilchengewicht

$$\frac{\sigma}{\nu_{ber}} = \frac{4}{3} r^3_{ber} \cdot d$$

und daraus, d wieder gleich 1 gesetzt,

$$r_{ber} = \left(\frac{3}{4} \frac{\sigma}{\nu_{ber}}\right)^{\frac{1}{3}} \tag{10}$$

Die Werte der Tab. 7 sind nach der Berechnung, der ungefähren Meßgenauigkeit entsprechend, gekürzt.

Die Teilchenzahl in einem durch Emulsionspolymerisation entstandenen Polystyrol-Latex nimmt also proportional der in den Ansatz gegebenen Nekalmenge zu. Das führt zu der Vorstellung, daß die Polystyrol-Teilchen aus Nekalkeimen entstehen durch Anlagerung von monomerem Styrol. Die Emulsionspolymerisation verläuft also nicht so, daß sich zunächst unter Mitwirkung des Nekals eine Emulsion von monomerem Styrol in Wasser bildet und dann diese Tröpfchen von monomerem Styrol unter dem

Tabelle 7

Teilchenzahl und Teilchenradius in Abhängigkeit von der Emulgatormenge

Nr.	$e \cdot 10^2$	s	$\nu \cdot 10^{-16}$ gem.	ber.	$k \cdot 10^{-16}$	$r \cdot 10^7$ gem.	ber.
25	252,9	33,47	14	18	5,6	38	35
26	252,9	33,47	17	18	6,8	34	33
1	252,0	33,35	18	18	7,3	34	34
2	252,0	33,35	18	18	7,3	33	33
3	252,0	33,35	16	18	6,4	36	35
4	252,0	33,35	12	18	4,7	39	34
5	252,0	33,35	18	18	7,1	36	36
6	252,0	33,35	17	18	6,8	36	35
11	252,0	33,35	16	18	6,3	30	29
12	252,0	33,35	13	18	5,2	36	32
13	252,0	33,35	17	18	6,8	36	35
27	128,1	33,90	11	9,2	8,4	43	45
28	64,59	34,12	4,8	4,6	7,4	50	50
29	32,55	34,23	3,9	2,3	12	57	67
30	32,55	34,23	3,0	2,3	9,3	62	68
47	22,00	4,951	1,9	1,6	8,5	39	41
48	19,16	17,24	2,0	1,4	10	58	65
31	6,490	34,28	0,41	0,47	6,3	118	113
32	6,490	34,28	0,75	0,47	11	101	118
33	6,490	34,28	0,40	0,47	6,1	121	115
34	6,490	34,28	0,44	0,47	6,7	120	117
35	3,962	34,29	0,35	0,28	8,8	127	136
36	3,261	34,29	0,26	0,23	7,9	141	146
37	3,261	34,29	0,26	0,23	7,9	137	142
38	3,261	34,29	0,23	0,23	7,0	153	152
39	1,646	34,29	0,096	0,12	5,8	174	162
40	1,646	34,29	0,072	0,12	4,4	212	179
41	1,646	34,29	0,097	0,12	5,9	193	181
42	0,8231	34,30	0,036	0,059	4,3	263	222
43	0,8231	34,30	0,057	0,059	6,9	229	226
44	0,00	34,30	0,019	—	—	330	—
45	0,00	34,30	0,022	—	—	322	—
46	0,00	34,30	0,015	—	—	364	—

Einfluß des Katalysators polymerisiert werden. Vielmehr löst sich zunächst das monomere Styrol molekular in der wässerigen Phase, aus dieser wird es dann an die Nekalkeime an-, beziehungsweise in die Nekalkeime eingelagert. Erst dort setzt die Polymerisation ein. Das Styrol wandert also aus der Styrolphase durch die wässerige Phase an die Nekalkeime. Die zunächst durch die Emulgatorwirkung erfolgende Emulgierung des monomeren Styrols dient also lediglich dazu, durch Vergrößerung der Oberfläche der Styrolphase die wässerige Phase ständig an monomerem Styrol gesättigt zu halten. Der Meinung, daß die Emulsionspolymerisation über das in der wässerigen Phase echt gelöste monomere Styrol verläuft, ist auch H. Fikentscher[1]):

„Auf Grund der experimentellen Befunde neigen wir zu der Ansicht, daß bei der Emulsionspolymerisation nicht, wie vielfach angenommen, der als Tröpfchen emulgierte Anteil der Vinylverbindung, sondern der im Emulgierwasser gelöste Anteil polymerisiert, der sich so lange aus den flüssigen emulgierten Tröpfchen wieder ergänzt und dadurch während der ganzen Polymerisation konstant bleibt, wie solche Tröpfchen noch vorhanden sind."

E. Trommsdorf[2]) beobachtete, daß beim Überschichten einer Emulgator und Katalysator enthaltenden wässerigen Lösung mit Akrylsäureester ohne Rühren Latexbildung eintritt.

Inzwischen vertritt auch D. W. Harkins[3]) die Auffassung, daß der Emulgator Keime für die Emulsionspolymerisation liefert.

Zusammenfassung

Die Teilchenzahl in dem von uns hergestellten Polystyrol-Nekal-Latices erwies sich in einem weiten Bereich proportional der in den Ansatz gegebenen Nekalmenge. Dieses kann durch Keimwirkung des Nekals erklärt werden. Die Emulgierung ist nur von untergeordneter Bedeutung. Der Name Emulsionspolymerisation hat sich zwar eingebürgert, trifft aber nicht das Wesentliche.

Literaturverzeichnis:

1) Fikentscher, H., Angew. Chem. **51**, 433 (1938).

2) Trommsdorf, E. in Houwink, Chemie und Technologie der Kunststoffe **3**, 137 (Leipzig 1942).

3) Harkins, D. W., J. Amer. chem. Soc. **69**, 1428 (1947); J. Polymer Sci. **5**, 217 (1950)

Wissenschaftliche Kurzberichte

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Marburg/Lahn

Bemerkung zum mechanischen Relaxationsspektrum kautschukelastischer Substanzen

Von F. H. Müller

(Eingegangen am 5. April 1951)

Auf der Diskussionstagung über Hochpolymere (1) wurde das von W. Kuhn (2) aus Messungen von Brenschede (3) ermittelte kontinuierliche Relaxationsspektrum des Kautschuks $[f(\tau)\,d\tau \sim d\tau/\tau]$ den an anderen Substanzen [Plastomeren (4)] gefundenen Spektren mit offensichtlich ausgesprochenen Häufungsstellen gegenübergestellt. Man hat zunächst den Eindruck, als ob beide Ergebnisse sich unbedingt widersprechen müssen.

Im 1. Falle ist nämlich die pro Periode dissipierte Energie unabhängig von der Frequenz, oder, was dasselbe ist, der mech. Verlustwinkel unabhängig von der Frequenz. Im 2. Falle hat $\operatorname{tg}\delta$ dagegen nahe der Hauptrelaxationsstelle (bei $\omega \sim 1/\tau$) ein Maximum und ist weiter ab davon klein. Die pro Periode dissipierte Energie ist also keineswegs unabhängig von der Frequenz und insb. in der Nähe von $\omega \sim 1/\tau$ erheblich.

Mechanische Relaxationserscheinungen sind nun den dielektrischen völlig analog. Und interessanterweise gibt es diel. Betrachtungen, die diesen scheinbaren Widerspruch völlig zu lösen gestatten. Der normalerweise untersuchte Fall der dielektrischen Relaxation bezieht sich auf den Debyefall mit einer einzelnen Relaxationszeit bzw. eine Verschmierung davon:

$$\frac{\varepsilon^*-1}{\varepsilon^*+2} - \frac{r^2-1}{r^2+2} \sim \frac{1}{1+i\omega\tau} \quad \text{bzw.} \quad \int \frac{f(\tau)\,d\tau}{1+i\omega\tau}\,.$$

Es zeigen aber alle Dielektrizis auch außerhalb dieser meist mit erheblichem $\operatorname{tg}\delta$-Maximum gekoppeltem Verlustbereich noch immer merkliche und dazu praktisch frequenzunabhängige $\operatorname{tg}\delta$-Werte.

Diese lassen sich erklären (5), wenn man neben den permanenten, im Aufbau der Materie begründeten Potentialtöpfen für die Orientierung der Dipole (oder auch für die Lage der Ionen) und den Übergängen zwischen diesen permanenten Kuhlen auch Umklappungen der Dipole zwischen permanenten und temporären Potentialtöpfen in Betracht zieht. Diese temporären Potentialmulden werden verursacht durch die allfälligen thermischen Fluktuationen. Das Auftreten einer solchen temporären Kuhle wird um so wahrscheinlicher sein, je geringer seine Tiefe w ist, und man wird als regelnden Faktor für deren Häufigkeit $e^{-w/kT}$ (w = Tiefe der Kuhle) annehmen dürfen. Flache Mulden sind also sehr häufig, tiefere seltener.

Eine Berechnung des Relaxationsspektrum für Übergänge zwischen diesen thermischen, temporären Mulden und den permanenten ergibt genau ein Spektrum $d\tau/\tau$, gültig im Frequenzbereich von $\omega > 1/\tau_{\text{perm.}}$ ($\tau_{\text{perm.}}$ = Rel. Z, die zum Übergang zwischen den permanenten Töpfen gehört) und einer sehr hohen Frequenz, schätzungsweise 10^{13} Hz. $\operatorname{tg}\delta$ wird dementsprechend in diesem Bereich frequenzunabhängig.

Anschaulich bedeutet dies, je höher die Meßfrequenz, umso flachere Mulden können beim Platzwechsel (Orientierungswechsel) mitwirken; denn die mittlere Aufenthaltsdauer in einer Mulde hängt von deren Tiefe ab und muß außerdem kleiner als $1/\omega_{\text{Meßfr.}}$ sein. Die Annahme der Wahrscheinlichkeit $\sim e^{-w/kT}$ für eine Mulde der Tiefe w hat gerade das Spektrum $d\tau/\tau$ und damit die Frequenzunabhängigkeit von $\operatorname{tg}\delta$ zur Folge. Änderungen dieser Funktion würden einen mehr oder weniger ausgeprägten Gang von $\operatorname{tg}\delta$ mit ω ergeben.

Im mechanischen Falle spielen nun statt der Richtungswechsel von Dipolen die den gleichen Gesetzen unterworfene Platzwechselmecha-

nismen eine Rolle. Auch für diese Platzwechsel der Segmente werden durch die thermischen Fluktuationen temporär günstige Lagen zusätzlich zu den permanenten geschaffen. Und gerade bei ideal kautschukelastischen Substanzen muß die thermische Bewegung stark angeregt sein, und damit werden auch die Fluktuationen stark sein.

So bedeutet also die Kuhnsche Feststellung am Kautschuk nichts weiter als das Analogon zu einer dielektrisch im verlustarmen Bereich, weit oberhalb einer ausgeprägten Relaxationsstelle betrachteten Substanz. Diese liegt für Kautschuk etwa bei $\tau = \infty$, vielleicht infolge der Auswirkungen von Verschlaufungen neben den Vulkanisationspunkten bei ω-Werten, die sehr groß, doch nicht ganz ∞ sind. Damit reicht die Gültigkeit des τ-Spektrums von etwa $\tau = \infty$ bis zu Frequenzen, die theoretisch sehr hoch liegen können, im Idealfall auch bei $\sim 10^6$ Hz. entsprechend $\tau = 10^{-6}$ sec. Die anderen Substanzen dagegen mit einer ausgeprägten Häufungsstelle der τ-Werte bei irgendeiner Frequenz entsprechen dem Debyefall (im allgemeinen allerdings einem ziemlich verschmierten).

Es ist ein gewisser Zufall, daß man sich sachlich im mechanischen Fall vor allem für die idealkautschukelastischen Substanzen interessieren mußte, während man dielektrisch zunächst insb. die Debye-Dispersion untersuchte.

In seiner sehr interessanten Arbeit hat Garton (5) im übrigen auch schon vermerkt, daß man vermutlich seine dielektrischen Überlegungen auch allgemeiner, z. B. auf passende mechanische Verhältnisse, sollte anwenden können, ohne daß er allerdings irgendwelche näheren Angaben über die speziell in Frage kommenden Fälle gibt.

Literaturverzeichnis

1) Kolloid-Z. **120** (1951), s. insbes. Diskussion zu Vortrag Müller (S. 133 ff).
2) Kuhn, W., O. Künzle u. A. Preissmann, Helv. Chim. Acta **30**, 307, 464 (1947).
3) Brenschede, W. Kolloid-Z. **104**, 1 (1943).
4) Beispiele im Diskussionsband Kolloid-Z. **120**, 134 (1951) oder bei F. H. Müller, Kolloid-Z. **114**, 1 (1949).
5) Garton, C. G., Trans. Far. Soc. **42a**, 56 (1947).

Zur Theorie der Muskelkontraktion

Von R. Auerbach (Neumünster/Holstein)

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 7. April 1951)

In einer früheren Arbeit (1) wurde darauf hingewiesen, daß die Erregungsleitung im Nerven als elektrokinetischer Impuls aufgefaßt werden kann, der sich mit der Schallgeschwindigkeit dieses Mediums fortpflanzt. Die Erregung selbst kann elektrisch, mechanisch, chemisch oder sonstwie verursacht werden. Sie ist über die elektrokinetischen Vorgänge hinweg transformierbar (l. c. Anmerk. (1)).

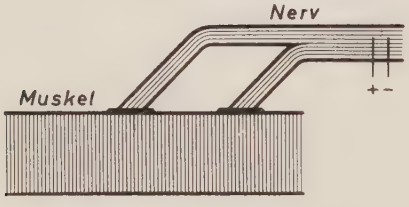


Abb. 1 Strukturschema der Muskelerregung

Das Zusammenwirken von Nerv und Muskel ist in der Abbildung schematisch wiedergegeben. Die Struktur der Nerven nähert sich in ihrer höchsten Entwicklungsstufe bei den Wirbeltieren der Röhrenform. Der Muskel dagegen ist im allgemeinen „quergestreift", wobei sich diese Quergliederung durch das Elektronenmikroskop in Perioden von etwa 65 Å auflösen läßt (2). Während also der Nerv seiner Struktur nach für eine elektrokinetische Leitung prädestiniert erscheint, hat der Muskel eine kapazitative Struktur, d. h. er besteht — elektrisch interpretiert — aus einer großen Anzahl in Serie geschalteter Kondensatoren.

Daraus allein könnte man bereits eine Kontraktion bei elektrokinetischer Erregung herleiten. Die Polarisation des Muskels würde eine Dehnung der „Kondensatorbeläge" verlangen, welche gemeinsam mit den elektrostriktiven Kräften eine Kontraktion zur Folge haben müßte. Zur Erklärung der Muskelkontraktion durch einen solchen Vorgang reichen aber die elektrokinetisch erzielbaren Kräfte allein nicht aus, abgesehen davon, daß dann die gesamte Energieleitung durch den Nerv erfolgen müßte.

Da die Energiebilanz durch die chemischen Vorgänge im Muskel selbst ausgeglichen wird, kann die Erregung nur den Charakter eines Steuerungsvorganges haben, der oftmals bis zu einer „elektrokinetischen Rückkopplung" verfeinert ist. Aus diesem Grunde kann man annehmen, daß die inneren Grenzflächen des Muskels (die Kondensatorbeläge) eine katalytische Wirkung auf die energieliefernden Reaktionen ausüben, und daß diese Grenzflächen im entspannten Zustand beispielsweise durch ein Membranpotential blockiert sind. Es ist für vorliegende Betrachtung von sekundärer Bedeutung, durch welche Ursachen bzw. aus welchen Stoffen diese Sperrschicht gebildet werden kann. Bei Erregung der elektrokinetischen Polarisation wird dieser Ruhezustand verändert, und die Grenzflächen werden aktiviert. Eine Spaltung von beispielsweise Kreatinphosphorsäure kann erhöhte Quellung verursachen. Erfolgt diese entsprechend dem strukturellen Aufbau des Muskels schichtweise, so muß sie ebenfalls zu einer anisotropen Formänderung führen, d. h. zu einer Dickenzunahme, welche zwangsläufig mit einer Kontraktion verbunden ist. Das Wasser verlagert sich bei diesem Vorgang aus jeweils benachbarten Schichten, die selbst nicht quellfähig sind bzw. nicht die Voraussetzung hierfür vorfinden.

Literaturverzeichnis

1) Auerbach, R., Kolloid-Z. **121**, 162 (1951).
2) Hoffmann-Berling, H. u. G. A Kausche, Z. Naturforschg. **5b**, 139 (1950).

Tagungsberichte

Bericht über die 171. Hauptversammlung des American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, St. Louis, Miss., 19.—22. Feb. 1951, hinsichtlich kolloid interessierender Beiträge*)

Von E. A. Hauser (Cambridge, Mass., USA.)

(Eingegangen am 3. März 1951)

Das diesjährige Treffen des AIMME verdient vom kolloidchemischen Standpunkt aus besondere Beachtung. Zum ersten Male in der Geschichte dieser Organisation findet die dauernd wachsende Bedeutung der Kolloidchemie besondere Beachtung, die sie für alle wissenschaftlichen Forschungen auf den Gebieten der Silikate, Aluminate und insbesondere der verschiedenen Aluminiumsilikate, nämlich der Tonmineralien, bekommt. Außerdem wurde eine neue Gesellschaft gegründet, die „Amerikanische Gesellschaft für Erforschung und Technologie der Siliziumsubstanzen". Im folgenden seien Auszüge der in Betracht kommenden Referate gegeben:

G. Millot-Ecole Nationale Supérieure de Géologie Appliquée et de Prospection Minière, Université de Nancy, Frankreich: Die Zusammensetzung tonhaltiger Gesteine in Beziehung zu ihren Entstehungsbedingungen.

Viele Proben von Tongesteinen aus sedimentären Formationen mit definierten und charakteristischen Entstehungsbedingungen wurden gesammelt. Die Tonmineralzusammensetzungen dieser Proben wurden bestimmt. Es läßt sich zeigen, daß die Vergesellschaftung der Tonmineralien mit den Lagerstätten wechselt. Kaolin tritt insbesondere in Binnenseen mit frischen, aggressiven und sauren Wässern auf, Mineralien vom glimmerartigen Typ dagegen bei Salzlagunen und Gewässern, die reich an Kationen sind. Meeresablagerungen zeigen Mischungen, in denen die glimmerartigen Mineralien meist vorherrschen.

E. A. Hauser-Mass. Institut of Technol. Cambridge und Worcester Polytechnic Inst. Worcester Mass.: Die Entstehung von Tonmineralien.

Die einschlägige Literatur zeigt sehr klar, daß bisher hinsichtlich der Deutung der Entstehung der Tonminerale der Kolloidchemie der Siliziumsubstanzen, jetzt als Siliziumchemie bezeichnet, sehr wenig Beachtung gewidmet wurde.

Die Bildung echter Gele, thixotroper Gele, rheopexer und dilatanter Phänomene muß man als diejenigen Erscheinungen betrachten, die die wichtigsten kolloiden Erscheinungen darstellen, wenn man eine wirklich annehmbare Theorie der Entstehung der Tone aufstellen will. Darum werden diese Erscheinungen auf der Basis der neuesten Erkenntnisse diskutiert, nämlich der Energiepotentialbetrachtungen und der Wirkungen von Metallsalzen auf das hydrolytische Gleichgewicht der Silikate. Die Bedeutung von Röntgeninterferenzmessungen, differentieller thermischer Analysen, elektrokinetischer Erscheinungen, der Störungen der Elektronenkonfigurationen bei Oberflächenionen werden hinsichtlich Entstehung und Eigenschaften der kolloiden Zustände beleuchtet.

Ein historischer Rückblick auf die Kolloidchemie der Silikone zeigt, daß dieser Zweig der Kolloidwissenschaft sogar älter als der Begriff „Kolloid" selbst ist. Schon 1779 erkannte ein schwedischer Forscher, daß Lösungen von Alkalisilikaten in großer Verdünnung bei Berührung mit Säuren Partikel bilden, die, obgleich schwerer als die Flüssigkeit, lange Zeit suspendiert bleiben. Außerdem bemerkte er, daß die so gebildete Kieselsäure bei hohen Temperaturen und Drucken völlig in Wasser löslich ist. Bei Abkühlung bilden sich hochporöse Kieselerden. Die Bedeutung geschichtlicher Betrachtung für das Verständnis der Kieselerden ergibt sich ferner durch Hinweise auf die Arbeiten des Begründers der Kolloidik. Wenn man alles bisher Erforschte über die zwei häufigsten Elemente auf der Erde, über das Silizium und den Kohlenstoff vergleicht, stellt man fest, daß viele Ähnlichkeiten bis vor kurzem übersehen wurden. Darum wurde der neue Begriff „Siliziumchemie" geprägt.

Die Kombination siliziumchemischer Erkenntnisse mit geologischen Theorien gestattet nun, eine allgemein akzeptable Theorie der Entstehung der Tone aufzustellen.

Alle Tone rühren von Silizium-, Aluminium- und Magnesiumgelen und deren Mischpolymerisaten her, die durch Kondensationsreaktionen nach deren amorpher Erstarrung entstanden sind. Der Übergang vom amorphen zum kristallinen Zustand ist ein Oberflächenphänomen und nicht eine bloße intermolekulare Umordnung. Die so gebildeten Tone wurden dann anscheinend abgelagert. Ihre Zusammensetzung hängt von der der Gele ab, und die abgelagerten Teilchen behielten entweder ihre ursprünglich kolloide Gestalt oder sie wurden zu Gestein umgebildet.

J. F. Burst: Neue Überlegungen zur Diagenese einiger Feuertone von Missouri.

Tonbildende Grundbestandteile treten als kolloide Gele und teilweise strukturierte Gelkristalle, nicht also als Tonminerale, sondern als Teilchen, aus denen sich solche bilden können, in die Sedimentationsbecken ein. Dort ballen sie sich zu den Tonarten zusammen, die ihrer augenblicklichen Umgebung entsprechen. Der Gedanke zu einer solchen Annahme wurde durch Röntgenstrahlpulverdiagramme nahegelegt.

Es wurden Röntgendiagramme gezeigt, die die Theorie unterstützen, daß z. B. mindestens die zwei Missouri-Feuertontypen ursprünglich als kolloide tonmineralbildende Massen in den großen Sammelbecken abgelagert wurden. Die Röntgenuntersuchungen werden durch Feldbefunde unterstützt, die zeigen, daß das Ursprungsmaterial aller Cheltenham-Feuertone das gleiche ist, nämlich der verwitterte Tonboden des umgebenden paläozoischen Dolomits und Kalksteins.

*) Übersetzt von F. H. Müller (Marburg/L.).

W. O. Milligan und J. L. McAtee-Dep. of Chem., Rice Inst. Houston, Texas: Die Struktur von wäßrigen Aluminiumoxyden und Hydroxyden.

Konstitution und Struktur von wasserhaltigen Arten von Aluminiumoxyden und Hydroxyden wurden im hiesigen Institut schon beinahe drei Jahrzehnte untersucht. Hin und wieder wurden die gewonnenen Erkenntnisse über das System Al_2O_3—H_2O zusammengestellt; Röntgendiagramme, Elektronenbeugung, sowie Dehydrationsisobaren und -Isothermen erwiesen sich als sehr nützliche Methoden zur Gewinnung neuer Einblicke. Tonerde, präpariert aus Nitrat-, Bromid- oder Chlorid-Lösungen oder durch Ausfällen von Aluminiumsulfat entstanden, ist röntgenamorph, während Tonerde präpariert aus Nitrat-, Bromid- oder Chloridlösungen, kristallin ist und gleiche Diagramme wie Böhmit zeigt. Elektronendiagramme von Tonerde aus Sulfatlösungen bei pH 5,5—6,5 geben relativ scharfe Interferenzen, wie sie auch für γ — AlOOH charakteristisch sind, im Gegensatz zu den extrem breiten und diffusen Banden, die man mit Röntgenstrahlen erhält. Diese schärferen Linien mögen primär dem höheren Auflösungsvermögen der Elektronenstrahlung, zu einem geringeren Teil der kleineren Wellenlänge zuzuschreiben sein. Gleiche Beobachtungen wurden von Cole und Jackson bei Gelen aus basischen Eisen- und Aluminiumphosphaten gewonnen, die auch im wesentlichen röntgenamorph sind. Da man die „amorphen" Gele aus Aluminiumsulfat von niedrigem pH (4,0—5,5) altern kann, um ein definiertes basisches Al-Sulfat zu erhalten, sollte das ursprüngliche Gel nicht tatsächlich aus reiner Tonerde, sondern aus einem „amorphen" oder schwach kristallinen basischen Sulfat bestehen.

Die „amorphe" Tonerde, gebildet durch rasche Hydrolyse von Alkalialuminaten, wurde nicht mit Elektronenbeugung untersucht. Bekanntlich altert das Material in der Kälte — langsam in reinem Wasser und schneller unter alkalischen Bedingungen — und bildet Bayerit. Übermäßiges Altern kann teilweise oder vollständige Umwandlung von Bayerit in Gibbsit bedingen. Es ist nicht bekannt, ob das ursprünglich „amorphe" Gel als „amorphe" Tonerde betrachtet werden muß, die in Bayerit umgesetzt wird, oder man sie als „amorphen" oder schwach kristallinen Bayerit betrachten sollte.

W. D. Keller-Univ. Missouri: Beobachtungen über die Herkunft der tonerdereichen Tone von Missouri.

Die kaolitischen Tone und die tonerdereichen Minerale Diaspor und Böhmit werden an oder nahe der Oberfläche der Erde, dicht am Wasserspiegel, während Zeiten ausgesprochener chemischer Verwitterung gebildet. Tonkolloide lagern sich in Becken ab, die aus darunterliegendem Kalkstein herausgelöst sind. Die Lösungsvorgänge finden während und für eine geologisch kurze Zeit nach der Ablagerung weiter statt und geben Anlaß zu vielen Bodensenkungsstrukturen.

Es scheint, daß die jeweils herrschenden chemischen Verhältnisse der Umgebung der Lagerstätte bestimmten, ob kaolinitischer Ton (hart oder plastisch), Diaspor, Böhmit, oder ein Gemisch davon gebildet wurde. Die regelnden Faktoren dabei sind Variationen im pH und Redox-Potential, An- oder Abwesenheit von organischen Säuren und organischen Kolloiden, die Lage des Grundwasserspiegels, die Wasserführung und die Erreichbarkeit von Frischwasser zum Auslaugen. Aufwärts gerichtete Dialyse mag ein stärker wirksamer Prozeß zur Wegführung von metallischen Kationen und Kieselerde sein als abwärtsgerichtete Auslaugung.

E. A. Hauser-Mass. Inst. Techn. Cambridge, Mass.: Kisameet Bai-Tonlagerstätten.

Aus differentiellen thermischen Analysen ergab sich, daß die feinen und ultrafeinen Fraktionen besonders ausgesprochen polare Wasseradsorption besitzen. In der Gegend zwischen 500 und 700°C zeigen die Kurven für die Gesamtablagerung eine exotherme Reaktion, während die hochdisperse Fraktion endothermen Verlauf aufweist.

Je feiner die Fraktionen, umso intensiver werden diejenigen Interferenzen, die bei Bentonit fehlen. Man hat damit einen deutlichen Beweis, daß man es mit einer kristallographischen Struktur zu tun hat, die nicht mit der bekannter Tone vom Bentonite-Typ identisch ist.

Die Basenaustauschkapazität der dispersen Fraktionen von Canimin, auf Trockengewicht bezogen, ist auf 92 M. Ae./100 g, die der hochdispersen auf 99 M. Ae./100 g gestiegen.

Die antibiotischen Eigenschaften der dispersen und hochdispersen Fraktionen wurden durch Zufügen von Kulturen Staphylococcus aureus geprüft. Während grobe und mittlere Fraktionen keine besondere antibiotische Aktivität aufweisen, sind die feine und besonders die ultrafeine Fraktion extrem aktiv.

Nach systematischen ultramikroskopischen Untersuchungen besteht die grobe Fraktion insbesondere aus Quarz und Glimmer, während alle anderen Fraktionen aus sehr kleinen und dünnen blättchenförmigen und faserigen Teilchen zusammengesetzt sind. Alle Fraktionen mit Ausnahme der groben bilden ferner bei Austrocknung vollkommen dichte Filme. Dies ist eine ungewöhnliche Eigenart, verglichen mit allen anderen Tontypen, einschließlich der Bentonite mit hoher Basenaustauschkapazität.

Diese Lagerstätte ist auch vom kolloiden Standpunkt aus insofern einzigartig, als sie nicht nur das Phänomen der Thixotropie, sondern auch das der Dilatancy sehr stark zeigt. Die grobe und mittlere Fraktion sind ausgesprochen dilatant, die feine und die ultrafeine Fraktion besonders thixotrop. Eine Erklärung dieser Eigenschaften läßt sich in Übereinstimmung mit den neuesten Theorien auf der Grundlage der verschiedenen Teilchenformen geben.

Unter Anwendung kürzlich entwickelter neuer Techniken läßt sich zeigen, daß die mittlere und die feine Fraktion atomaren Sauerstoff unter leichter Erwärmung aufnehmen. Diese Tatsache ist medizinisch und veterinärmedizinisch von besonderem Interesse, insbesondere, da die adsorbierten Beträge für menschliches und tierisches Leben als ungefährlich betrachtet werden können, während sie für bakteriologische Wirksamkeit wesentlich sind.

Chemische Analysen ergaben bei der feinen und ultrafeinen Fraktion kleine, doch nicht vernachlässigbare Anteile von organischen Substanzen. Die Analysen deuten an, daß es sich um organische Verbindungen in Kombination mit Ca handelt, die mit dem Penicillin verwandt sind.

Dieses Naturprodukt ist auch schon medizinisch wichtig geworden. Es wird bis jetzt bei Darmgeschwüren, Arthritis, Athletenfuß und anderen Hautentzündungen angewendet. Es scheint auch ein ausgezeichnetes Mittel gegen Durchfall im veterinärmedizinischen Bereich zu sein.

Bücherbesprechungen

Colloid-Science (Kolloid-Wissenschaft). Von A. E. Alexander-Cambridge und P. Johnson-London, 2 Bände, zs. 837 Seiten mit zahlreichen Abb. (London 1949, Oxford University Press). Preis zs.: geb. 3 £ net.

Das mit einem Vorwort von Erick Rideal versehene Werk will einen gedrängten Querschnitt über die moderne Behandlung kolloider Systeme bringen. Es will ein Mittelding darstellen zwischen einem rein beschreibenden Lehrbuch und den zahlreichen speziellen Beiträgen und Monographien über die neuesten Fortschritte auf diesem Gebiet, so gleichermaßen brauchbar für Unterrichtszwecke wie auch für wissenschaftliche und industrielle Forscher und für Biologen.

Die 21 Kapitel wurden in drei Hauptteile geteilt. Der erste Teil gibt einen historischen und allgemeinen Überblick und bringt Stabilitätsbedingungen und Thermodynamik. Der zweite Teil behandelt die wichtigsten Experimentalmethoden und ihre theoretische Basis (osmotischer Druck, Diffusion usw.). Im dritten Teil sind die einzelnen Kapitel den verschiedenen Zuständen, den Solen, den Gelen, den Pasten usw. gewidmet.

Die Wahl des Titels „Kolloidwissenschaft" an Stelle des üblichen „Kolloidchemie" läßt erkennen, daß auf die allgemeinen Prinzipien und Eigenschaften, die mit dem kolloiden Zustand zusammenhängen, Wert gelegt wird. Dementsprechend findet man eine Betrachtung, die, anders als in vielen bisherigen Werken, weniger auf den Chemismus, kaum auf die Methoden der Herstellung z. B. von Solen oder Makromolekülen ausgeht, sondern vor allem die Untersuchungsmethoden und die physikalischen und physikalisch-chemischen Erscheinungskomplexe erfaßt. So werden, um als Beispiel das Kapitel Sole im Teil 3 zu wählen, die Herstellungsmöglichkeiten auf wenigen Seiten zusammengefaßt und der größere Teil des Platzes einer gedrängten Darstellung der Eigenschaften, den Einflüssen von Salzen, Nichtelektrolyten und anderen Kolloiden, der Kinetik der Koagulation gewidmet. Das Kapitel über Polymere (ebenfalls im Teil 3) umfaßt die prinzipiellen Typen, ihre Gitterordnung, die Ordnungszustände, die Kautschukelastizität, die Vernetzung, die Thermodynamik der Quellung und Lösung. Das Membrankapitel behandelt sowohl die Permeation im Falle der Diffusion im kompakten Medium als auch die porösen Membranen und die dabei auftretenden Donnan-Effekte, sowie die natürlichen Membranen.

Es ist klar, daß hierbei nur auf das Wesentlichste eingegangen werden kann und man nicht mehr erwarten darf, als das Grundsätzliche und den Einbau in das allgemeine Schema der Kolloidwissenschaft, z. B. der Polymeren, im Rahmen der Gesamtkolloidik, kennen zu lernen.

Teil 1 beginnt mit einem vorzüglichen historischen Abschnitt, um schließlich nach kurzem Bericht über die Fortschritte seit 1910 den modernen Standpunkt von heute zu skizzieren. Es ist typisch, daß dann ein ziemlich umfangreiches thermodynamisches Kapitel auf der Basis der Darstellung mit Gibbsschen Potentialen und ein weiteres über die Anwendung der Debye-Hückelschen Theorie auf Kolloide folgt.

Besonders umfangreich ist der zweite Teil, der einen sehr modernen und guten Überblick über die Experimentiertechnik bringt. Man findet darin z.B. eingehend die rotatorische Diffusion, die Lichtstreuung, die Elektronenmikroskopie, aber auch die mechanischen Sonderheiten (plastisches Fließen, die Oberflächenfilme und Oberflächenspannungen) berücksichtigt.

Alles in allem stellt das Werk eine gedrängte Darstellung des Gebietes der Kolloidwissenschaft dar, wie man sie sonst nicht findet, vielleicht am ehesten noch ähnlich der in Freundlichs Kapillarchemie. Es ergänzt das Schrifttum über die Kolloidik in hervorragender Weise. Der Verlag sorgte für tadellose Ausstattung.

F. H. Müller (Marburg/L.)

Frontiers in colloid chemistry. (Grenzen der Kolloidchemie). Herausgegeben von R. E. Burk-Wilmington, Del. und O. Grummitt-Cleveland, Ohio. Frontiers in chemistry, Bd. 8, 157 Seiten mit mehreren Abb. (New York 1950, Interscience Publ. Inc.).

Der vorliegende Band behandelt im einzelnen die Bedeutung der Adsorption in der Kolloidwissenschaft, die chromatographische Adsorptionsanalyse, den Ionenaustausch insbesondere an synthetischen Harzen, die Sedimentation, Netz- und Reinigungsmittel sowie Kristall- und Mizellbildungen bei Seifen. Die Beiträge stellen im wesentlichen die Veröffentlichung von Vorträgen dar, die in den letzten Jahren an der Western Reserve University gehalten wurden. Unter den Mitarbeitern finden wir Namen von anerkanntem internationalen Ruf wie u. a. Hugh S. Taylor, der das Kapitel "The role of adsorption in colloid science" geschrieben hat, sowie James W. McBain, der Autor der beiden Abschnitte "Colloidal electrolytes, wetting agents and detergents" sowie "Organization of crystals and micells of soap: Solubilization and detergency".

Der vorliegende Band übermittelt dem Kolloidforscher einen kurzen Überblick auf den behandelten Arbeitsgebieten. Eine Vollständigkeit des Schrifttums darf nicht erwartet werden, wodurch der Wert des Buches als Querschnittsvermittler jedoch nicht vermindert wird.

H. Erbring (Köln)

Introduction to statistical mechanics. (Einführung in die statistische Mechanik). Von G. S. Rushbrooke-Oxford. XIII, 334 Seiten mit 48 Abb. (London 1949, Oxford University Press). Preis: geb. 28 s net.

Während die Thermodynamik rein phänomenologisch die Verknüpfung von den jedes Geschehen charakterisierenden Größen G, H, S, μ auf Grund der Hauptsätze formuliert, ohne eine detaillierte Deutung zu gestatten oder nur anzustreben, stellt die statistische Mechanik den Zusammenhang dieser thermodynamischen Größen mit dem molekularen Geschehen her. Es ist also für jeden Wissenschaftler, der zur quantitativen Erfassung seiner Forschung kommen will, wichtig, beide Disziplinen in ihren Grundlagen exakt zu kennen. Die Entwicklung der physikalischen Statistik und ihrer Methoden hat bis in die letzte Zeit erhebliche

Fortschritte gemacht, und das Standardwerk von Fowler-Guggenheim ist wohl ebenso wie die Abhandlungen von Gibbs nur für die sich mit diesen Gebieten besonders eng Befassenden zum Studium geeignet. Es ist darum wertvoll, in dem vorliegenden Buch eine Einführung zu haben, an Hand derer man sich über alles Grundlegende mit tragbarem Aufwand an Zeit informieren kann, und die tatsächlich den Leser so weit führt, daß er die im Schrifttum und in Einzelarbeiten auftretenden Anwendungen versteht. Es ist dabei wesentlich zu wissen, daß dieses Buch von einem vorzüglichen Kenner verfaßt wurde.

Es behandelt die Grundlagen, die es nur verstreut an einzelnen ausgewählten Beispielen illustriert. Es beschränkt sich auf die klassische Statistik, wie sie in erster Linie für thermodynamische und physikalisch-chemische Anwendungen wichtig ist, wohingegen ja die Quantenstatistik mehr für Probleme der Physik die ausschlaggebende Rolle spielt. Man darf also nichts über Leitfähigkeit in Metallen, spez. Wärme bei tiefen Temperaturen erwarten. Insbesondere aber stellt es klar die Bedeutung und die Vorteile des Arbeitens mit der „Grand partition fonction", die in der deutschen Literatur noch wenig benutzt wird, für statistische Behandlungen heraus. — An Mathematik sind die üblichen Grundlagen einschließlich etwas Kombinatorik erforderlich.

Das Buch ist für jeden, der sich nicht so intensiv mit der Materie beschäftigen will, daß die Durcharbeitung des Fowler-Guggenheim-schen Buches lohnt, sondern sich mehr informieren will, um die moderne Literatur mit Gewinn lesen zu können, sehr zu empfehlen.

F. H. Müller (Marburg/L.)

Thermodynamics. (Thermodynamik). Von E. A. Guggenheim-Reading. XXIII, 394 Seiten mit 37 Abb. (Amsterdam 1949, North Holland Publishing Comp.). Preis geb. 20 hfl.

Die Thermodynamik stellt die Fassung der Hauptsätze der Wärmelehre in einem handlichen Formelsystem dar. Keine Betrachtung oder Theorie kann Gültigkeit beanspruchen, die gegen Regeln der Thermodynamik verstößt. Diese ist also damit das Fundament, dessen Kenntnis für Physiker und Chemiker notwendig ist. Die klassischen Formulierungen, so wie sie in Deutschland wohlbekannt sind, basieren noch weitgehend auf der Anwendung von Kreisprozessen. Das schon von Gibbs eingeführte thermodynamische Potential fand noch selten Verwendung. Es stellen sich jedoch die Ableitungen der meisten Zusammenhänge in einer viel einfacheren und übersichtlicheren Weise dar, wenn man sich erst einmal an den Begriff des chemischen Potentials gewöhnt hat. Insbesondere aber wird in der angelsächsischen Literatur fast ausschließlich nur noch mit dieser Darstellungsart gearbeitet. Es ist daher wichtig, ein nicht zu umfangreiches und sehr klar geschriebenes Buch in dem vorliegenden zu haben, das auf dieser gleichsam moderneren und zweckmäßigen Art der thermodynamischen Formulierungen aufgebaut ist.

Der Inhalt des Buches betrifft hauptsächlich Physik und Chemie, weniger die Technik und gar nicht das Experimentelle. Das Gebiet ist in klarer Weise aufgeteilt, bringt in den ersten Kapiteln Grundprinzipien und Definitionen der Thermodynamik sowie die Beziehungen über die statistische Thermodynamik zum Molekularen. Es behandelt dann Ein- und Mehrkomponenten-Systeme, insbesondere Lösungen, Elektrolyte, galvanische Elemente. In den vier letzten Abschnitten werden die Wirkungen des Schwerefeldes, des elektrischen und magnetischen Feldes und die Thermodynamik der Strahlung betrachtet. Anordnung und Darstellungsart, sowie die Bezeichnung der Symbole, die Definition der Größen und ihrer Zusammenhänge sind außerordentlich klar und übersichtlich erfolgt.

Das Buch wird für jeden, der sich in die moderne Thermodynamik einarbeiten will und mit ihr arbeiten möchte, von außerordentlichem Wert sein.

F. H. Müller (Marburg/L.)

Fundamentals of synthetic polymer technology. (Grundlagen der Technologie synthetischer Hochpolymerer). Von R. Houwink-Wassenaar. XII, 258 S. mit 194 Abb. (New York, Amsterdam, London, Brüssel 1949, Elsevier Publ. Comp., Inc.). Preis: geb. £ 4,75.

Das vorliegende Buch ist das einleitende für eine Reihe, aus der einige Bände hier schon besprochen wurden, z. B. A. V. Blom, Organic coatings, R. Houwink, Elastomers and plastomers (in 3 Bänden), P. H. Hermans, Cellulose fibres. Dem Titel entsprechend kommt es dem Verfasser darauf an, die Grundprinzipien klar herauszustellen und sie von einem höheren theoretischen und allgemeinen Niveau aus darzubieten. Ohne in Details zu gehen, sollen die Prüfergebnisse und Eigenschaften der Hochpolymeren mit diesen Grundprinzipien in Einklang gebracht und erklärt werden.

Ein weiterer wesentlicher Zug ist der, hierbei die Arbeiten der wichtigsten Forschungszentren, der USA und Europas zur Geltung kommen zu lassen. Hierzu dürfte man allerdings sagen, daß, obgleich die hochpolymere Forschung z. Z. wohl in USA die stärkste Förderung erfährt, der Anteil des europäischen Kreises nicht voll ausgewertet wurde.

Anschließend an die allgemeinen Kapitel über Struktur und Eigenschaften, Prüfmethodik und Verarbeitung werden kurz die verschiedenen Gruppen nahezu vollständig behandelt, einschließlich der modernsten Gruppe der Silikone. Man vermißt Teflon und Terylene z. B.

Die komprimierte Darstellung, die Verwendung von vielen instruktiven Abb. und von Tabellen läßt dieses Buch trotz seiner Kürze, oder gerade deshalb, zu einer guten Einführung in das ganze Gebiet werden, zumal auch dem Praktiker durch die gut ausgewählten technischen Aufnahmen Genüge getan wird. — Der Verlag sorgte für die bei dieser ganzen Serie vorhandene vorzügliche Ausstattung. — Man vgl. hierzu auch die Besprechung des Vorläufers dieses Buches: Technology of synthetic polymers. (Amsterdam 1947), in Kolloid-Z. **112**, 182 (1949).

F. H. Müller (Marburg/L.)

Theory of dielectrics. (Theorie der Dielektrika). Von H. Fröhlich-Liverpool. VIII, 180 Seiten mit 47 Abb. (London 1949, Oxford University Press). Preis: geb. 18 £ net.

Die vorliegende Monographie in der Serie über Physik und Chemie der Materie gibt einen ausgezeichneten Überblick über den derzeitigen theoretischen Stand auf diesem Gebiet. Ausgehend von der makroskopischen Theorie wird zunächst die statische Dielektrizitätskonstante behandelt, wobei die gesamten neuesten Entwicklungen über das innere Feld im Anschluß an völlig neue verallgemeinerte Theoreme in übersichtlichster Weise abgeleitet werden. — Das dritte Kapitel geht auf

die allgemeinste Darstellung der dynamischen Eigenschaften ein. Debye- und Resonanzmechanismus werden einander gegenübergestellt. — Kapitel 4 umfaßt die Anwendung an Hand von ausgewählten Beispielen, und ein Anhang bringt die Rechnungen, die — um den Text zu entlasten — aus diesem herausgenommen wurden. — Die Literaturangabe erfaßt die wichtigen Arbeiten, ohne daß Vollständigkeit angestrebt wurde. — Das Buch will dem Ingenieur und Physiker, ebenso wie dem Chemiker, dienen. Die Behandlung ist vom Standpunkt klassischer Methoden gewählt und setzt an Mathematik nur gelegentlich Höheres voraus. Grundkenntnisse der statistischen Mechanik, Elektrostatik und Molekularphysik werden erwartet. Hinsichtlich quantenmechanischer Probleme wird auf van Vlecks Buch verwiesen. — Das Buch ist nicht nur eine gute Einführung für diejenigen, die sich in das Gebiet erst einarbeiten wollen, es bringt vielmehr auch dem Fachwissenschaftler zahlreiche Anregungen und neue Gesichtspunkte. Die knappe und dabei doch vollkommen klare Darstellung der an sich schwierigen Probleme macht das Lesen zum Vergnügen.

F. H. Müller (Marburg/L.)

Praktikum der organisch-präparativen, pharmazeutischen Chemie und Leitfaden der chemischen Arzneimittelanalyse. Von K. Winterfeld-Bonn. 3. umgearb. und erw. Aufl. VIII, 376 Seiten mit 64 Abbildungen. (Dresden und Leipzig 1950, Verlag von Theodor Steinkopff). Preis geb. DM 14,—

Das im Unterricht bestens bewährte und jetzt in 3. Auflage vorliegende Winterfeldsche Buch gliedert sich in zwei Teile. Der erste dient der Ausbildung der Pharmazeuten in präparativer organischer Chemie und handelt dem Zweck des Buches entsprechend in erster Linie von der Darstellung organischer Arzneimittel. Ähnlich wie im Gattermann-Wieland findet man neben gut durchgearbeiteten Laboratoriums-Vorschriften eine ausführliche theoretische Behandlung der jeweils durchgeführten Umsetzungen, die dem derzeitigen Stand des Wissens entspricht. Auch modernste Arzneimittel findet man hier, von denen nur Avertin, p-Aminosalicylsäure Methyl-thiouracil und Prontalbin erwähnt sein mögen. Der zweite Teil handelt von der chemischen Arzneimittelanalyse und gibt in übersichtlicher, z. T. tabellarischer Form Trennungsgänge an, die den auch sonst in der organischen Analyse üblichen entsprechen und auf die speziellen Bedürfnisse des Pharmazeuten zugeschnitten sind. Für die meisten der gebräuchlichen Arzneistoffe sind Schmelzpunkte und charakteristische Reaktionen angegeben, so daß dieser Teil des Buches auch für alle diejenigen von praktischer Bedeutung ist, die analytische Arbeiten auf pharmazeutischem Gebiet durchführen.

H. Böhme (Marburg/Lahn)

Proceedings of the Second Rubber Technology Conference. (Bericht über die zweite kautschuktechnologische Konferenz.) London, 23. bis 25. Juni 1948. Herausgegeben von T. R. Dawson unter Mitwirkung von C. M. Blow und G. Gee-London. XXXII, 523 Seiten. (Cambridge 1948, Verlag W. Heffer & Sons, Ltd.). Preis geb. 3,3 £

Im Jahre 1938 fand die erste „Rubber Technology Conference" in London statt. Der Erfolg jener reichhaltigen und glänzend organisierten Konferenz ermutigte die Veranstalter, das Institution of the Rubber Industry in Zusammenarbeit mit den anderen bekannten englischen „Rubber Associations", diese Konferenz alle fünf Jahre zu wiederholen. Der Krieg machte jedoch die Abhaltung im Jahre 1943 unmöglich, und erst im Jahre 1948 konnte die zweite Konferenz abgehalten werden.

In gleich guter und sorgfältiger Aufmachung wie nach der ersten Konferenz erschienen auch nach der zweiten deren „Proceedings", eine bis ins Kleinste gehende Berichterstattung der gesamten Tagung, deren wichtigster Teil natürlich die Veröffentlichung der gehaltenen Vorträge mit den zugehörigen Diskussionen darstellt. Da die Themen dieser Vorträge jeweils den wichtigsten und aktuellsten Problemen auf dem Gebiet der Kautschuktechnologie entnommen sind, da sie außerdem von den führenden Forschern und Technikern der betreffenden Gebiete gehalten wurden, repräsentieren die Proceedings in großen Zügen ein Bild von der Verfassung der gegenwärtigen Kautschuktechnologie, dessen Durchzeichnung in den ersten Proceedings infolge einer größeren Zahl von Vorträgen ausführlicher war, eine Zahl, die aber auf Grund der Erfahrungen der ersten Konferenz verringert werden mußte.

H. Schmidt (Oberursel/T.)

Rubber red book. Directory of the rubber industry. (Kautschuk-Rotbuch. Ein Führer durch die Gummiindustrie). 7. Aufl. 923 Seiten. (New York 1949, „The Rubber Age"). Preis $ 5,—.

Dieses Adreßbuch enthält in alphabetischer Anordnung alle in USA und Kanada bestehenden Gummiwarenhersteller, alle für die Herstellung von und den Handel mit Gummiwaren und den nötigen Hilfsstoffen wichtigen Firmen, Zeitschriften und Ausbildungsinstitute, sowie ein „Who's who" der Gummiindustrie in USA und Kanada. Diese Ausgabe ist gegenüber der letzten um 100 Seiten vergrößert worden.

H. Schmidt (Oberursel/T.)

Review of textile progress (Überblick über die Fortschritte auf dem Textilgebiet). Band **I,** 1949. Gemeinschaftlich herausgegeben vom Textile Institute, Manchester und der Society of Dyers & Colourists, Bradford. 403 S. Preis 1 £

Schon das Ansehen der beiden wissenschaftlichen Gesellschaften bürgt für die Sorgfalt, mit der dieser Fortschrittsbericht über wissenschaftliche und technische Neuerscheinungen des Jahres 1949 auf dem Textilgebiet zusammengestellt ist, selbst wenn nicht so bekannte Namen wie der Speakmans (der das Kapitel über die Chemie der Wolle und Naturseide geschrieben hat) unter den Autoren wären. Es ist beabsichtigt, jedes Jahr einen neuen Band folgen zu lassen, wobei weniger aktuelle Gebiete der Textiltechnologie im Abstand von 2—3 Jahren behandelt werden. Im Gegensatz zu dem in der Kolloid-Z. ebenfalls besprochenen amerikanischen Gegenstück (Stab des Textile Research Institute und der Textile Foundation. Text. Res. J. **20,** 317, 1950) begnügt sich dieses Buch nicht mit einer Aufzählung mit vorangestellter Übersicht, sondern stellt gründliche Einzelreferate in einen größeren Zusammenhang. Da die Gesamtzahl der Veröffentlichungen und Patente des Jahres 1949 nicht weit von Tausend entfernt ist, ist eine solche Jahresübersicht wohl der beste Weg, Literaturlücken zu schließen.

Sippel (Freiburg i. Br.)

Advances in biological and medical physics. (Fortschritte der biologischen und medizinischen Physik). Herausgegeben von Joh. H. Lawrence u. Joseph G. Hamilton-California. Band 1, XI, 484 Seiten mit mehreren Abb. (New York 1948, Academ. Press. Inc. Publ.). Preis geb. $ 8,60.

Die Intensität der theoretischen und experimentellen Arbeiten auf dem Gebiete der Kernphysik hat nach dem Vorwort der beiden Herausgeber fünf Gründe: Erstens ergibt die Kettenspaltung des Urans eine Menge Neutronen, welche eine große Anzahl von radioaktiven Elementen darzustellen erlaubt. Zweitens ergibt diese Kernspaltung ganze Reihen von radioaktiven Spaltprodukten, hinzu kommen Neptunium, Plutonium und die anderen Transurane. Drittens erfordert die rasche Entwicklung dieses Gebietes die gründliche Weiterbildung und Schulung eines geeigneten Mitarbeiterstabes und Nachwuchses. Viertens mußten Methoden geschaffen werden, um die Strahlung zu messen und die Arbeiter davor zu schützen. Und fünftens besteht ein weitreichendes und tiefgehendes allgemeines Interesse an diesen Dingen, welches in einem Buch allein nicht befriedigt werden kann. Daher versuchen die Herausgeber, wie sie sagen, in dem ersten Band einige wesentliche Blickpunkte aufzuzeigen und grundlegende Tatsachen herauszuheben, welche die Radioaktivität, ihre Messung, Technik und Anwendung und den Schutz betreffen.

Das umfangreiche Material ist in zehn einzelne Teile geteilt. Leider beginnt das Werk nicht mit dem Kap. 3, welches Art und Darstellung der künstlichen radioaktiven Stoffe auf 31 Seiten beschreibt. Danach möchte der Leser etwas erfahren über die Grundlagen der Radioaktivität und ihre Messung, worüber in Teil 4 etwas zu finden ist. — Teil 1 und 2 bringen schwere und radioaktive Isotope in der klinischen und experimentellen Medizin, sowie Stickstoff- und Kohlenstoffisotope, ihre Anwendung in vivo zur Untersuchung des tierischen Organismus. — Im Kap. 5 sind gut gegliedert die Arten der Strahlenmessung und die Möglichkeiten eines Schutzes der mit radioaktiven Stoffen Arbeitenden gebracht. — In Teil 6, 7 und 8 findet man interessante, zum Teil wenig bekannte Einzelheiten über das Verhalten und den Verbleib von Eisen, Phosphor und Jod im Organismus, festgestellt mit Hilfe ihrer radioaktiven Isotopen. Mit lehrreichen Bildern und Schilderungen versehen ist die eingehende Beschreibung der Wirkung der Atombombenstrahlen auf die Bewohner von Hiroshima und Nagasaki im Teil 9. — Besondere Ergebnisse, insbesondere zur Wirkungsweise der Röntgenstrahlen, versprechen im letzten Kapitel die Arbeiten von Hevesy-Stockholm über den P^{32} in den Nukleinsäuren.

H. Thiele (Kiel)

Fortschritte der Serologie. Von H. Schmidt-Marburg/L. Lieferung 1 u. 2. 128 Seiten mit 8 Abbildungen. (Darmstadt 1950, Verl. Dr. Dietrich Steinkopff). Subskriptionspreis einer Lieferung DM 6,—.

Soweit aus den beiden ersten von vorgesehenen 10—12 Teillieferungen erkennbar, stellt die 2. Auflage des Werkes von H. Schmidt einen wohlgelungenen Versuch dar, das seit der 17 Jahre zurückliegenden 1. Auflage durch eine fast unübersehbare Fülle experimenteller Beobachtungen bereicherte Wissensgebiet der Serologie unter chemischen Gesichtspunkten neu zu ordnen und zu erläutern.

Das erste Heft beginnt mit einer Definition des Antigen- bzw. Haptenbegriffs und der serologischen Spezifität. Da die Eiweißkörper eine zentrale Stellung für das Zustandekommen antigener Wirkungen einnehmen, werden ihre konstitutiven Merkmale und ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften unter Heranziehung neuester Literatur in einigen Abschnitten besonders abgehandelt. Sodann wird die Spezifität der in der Natur vorkommenden Eiweißverbindungen und der determinierende Einfluß ihrer prosthetischen Gruppen in gebundenem und freiem Zustand auf die Spezifität besprochen. Es folgen Kapitel über die Beeinflussung der Spezifität von Proteinen durch physikalisch-chemische Einwirkungen und durch Einführung von Substituenten (künstliche Antigene). Ihrer großen serologischen Bedeutung wegen werden die Kohlenhydrateiweißverbindungen besonders ausführlich erörtert. Nach kurzer Besprechung der mit niedermolekularen (körperfremden) Substanzen auslösbaren serologischen Reaktionen (Anaphylaxie, Allergie, Erhöhung der Serumviskosität) wendet sich der Autor sehr eingehend dem vorwiegend ausländischen Schrifttum über mikrobielle Antigene zu, dessen Diskussion im 2. Heft noch nicht abgeschlossen ist. Im Anschluß an die Antigene sollen im nächsten Hauptabschnitt des Buches die neusten Ergebnisse der Antikörperforschung besprochen werden.

H. E. Schultze (Marburg/L.)

Referate

II. Chemie und Mineralogie

a) Physikalische Chemie

Polson, A., **Über die Diffusion in Lösung sowie eine neue Definition des kolloiden Zustands.** (J. phys. coll. Chem. **54**, 649, 1950). (4 S.).

Der Zusammenhang zwischen Diffusionskonstante und Molgewicht elektrisch neutraler organischer Molekeln von kompakter Struktur kann durch eine glatte Kurve dargestellt werden. Mit Hilfe der schon von R. O. Herzog (1907) aus der Stokes-Einsteinschen Gleichung abgeleiteten Beziehung $D = a/M^{1/3}$ (a Konstante, M Molgewicht) wird die Kurve nur bei Substanzen mit $M > 1500$ wiedergegeben (mit $a = 2{,}74 \cdot 10^{-5}$). Unterhalb dieser Grenze nimmt a mit abnehmendem M zu, da infolge des allmählichen Kleinerwerdens des Größenunterschieds zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel in zunehmendem Maße inhomogene Reibung bzw. Gleitung auftritt, die eine Verkleinerung des Stokesschen Werts für die Reibungskraft $6\pi\eta Nr$ bewirkt. — Verf. schlägt vor, die Gültigkeitsgrenze der obigen Beziehung ($M > 1500$) als untere Begrenzung des kolloiddispersen Zustands zu verwenden.

E. Krücke (Marburg/L.)

Wagner, C., **Mathematische Untersuchung der Bildung periodischer Fällungen (Liesegangsche Ringe).** (J. coll. Sci. **5**, 85, 1950). (12 S.).

Der mathematischen Behandlung des Verf. liegt die Übersättigungstheorie von Wilhelm Ostwald zugrunde. Es wird gezeigt, daß sich eine kontinuierliche Fällungszone der Verbindung AB aus den beiden Ionensorten A und B infolge der Diskrepanz zwischen der Diffusionsgeschwindigkeit und der viel kleineren linearen Wachstumsgeschwindigkeit des Kristalls nur eine kurze Strecke, etwa bis zur Stelle X, ausbilden kann. In einigem Abstand von dieser Grenze der kontinuierlichen Zone erleidet die durch Diffusion entstehende Übersättigung infolge Überschreitung der „metastabilen Grenze" einen Zusammenbruch (Erreichung des dem Löslichkeitsprodukt entsprechenden Übersättigungsprodukts K), d. h. es erfolgt Bildung eines Ringes. Die Wiederholung dieses Vorgangs bedingt die Periodizität der Ausscheidung. Die Berechnung des Konzentrationsverlaufs der beiden Ionensorten A und B liefert eine Formel für den Abstand aufeinanderfolgender Ausscheidungszonen, die sich in guter Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen befindet. Die darin auftretende unbekannte Größe K, sowie eine Reihe weitgehender Vereinfachungen bei der Ableitung der Formel erlauben aber keine Absolutberechnung dieses Abstandes.

E. Krücke (Marburg/L.)

Grahame, D., R. P. Larsen u. M. A. Poth, **Das Potential des elektrokapillaren Maximums von Quecksilber.** (J. Amer. chem. Soc. **71**, 2978, 1949) (4 S.).

Verff. beschreiben 3 Methoden zur Bestimmung von Potentialen gleicher Spannung, von Potentialpaaren an den 2 Ästen der Elektrokapillarkurve und ein Verfahren zur Bestimmung des Potentials des elektrokapillaren Maximums durch Verbindung der Potentialwerte gleicher Spannung mit Meßwerten der Kapazitäten der elektrischen Doppelschicht. Für das elektrokapillare Maximum in n/10 KCl gegen eine n/10 Kalomel-Elektrode bei 25° C wurde nach 5 Verfahren der Wert 0,5590 V erhalten. Für n/10 NaCl ergab sich im wesentlichen der gleiche Wert. Der Temperaturkoeffizient wurde zu 0,0705 mV/Grad ermittelt.

F. Peters (Hagen)

Graf, L.-Stuttgart, **Zum Einfluß der Bindungsart auf die mechanischen Eigenschaften der kristallinen Stoffe.** (Z. Metallkunde **41**, 286, 1950). (7½ S.).

Die heteropolare, homöopolare und metallische Bindung werden auf ihr Verhalten gegenüber einer Gittertranslation untersucht. Die heteropolare Bindung ist zwar in elektrischer Hinsicht absättigbar, aber nicht räumlich gerichtet. Sie führt zur Bildung von Koordinationsgittern und läßt daher die Bildung von Versetzungen zu. Eine Wanderung der Versetzungen — insbesondere bei Temperaturen fehlender Atom-Eigenbeweglichkeit — wird dagegen wesentlich gehemmt, weil hierbei infolge Gitterstörungen die geordnete Atomverteilung im Gitter nicht aufrechterhalten bleiben kann. Eine Gittertranslation ist daher in merklichem Ausmaß erst bei höherer Temperatur möglich. Die homöopolare Bindung ermöglicht als absättigbare und gerichtete Bindung auch bei höheren Temperaturen keine Bildung von Versetzungen. Die metallische Bindung setzt sich aus zwei Komponenten zusammen: der Elektronengasbindung und der Atomrumpfbindung. Die Elektronengasbindung läßt auch im Idealgitter eine Gittertranslation zu. Gitterbaufehler wirken hemmend. Bei Atomrumpfbindung ist eine Gittertranslation nur im Realkristall mittels des Mechanismus der Versetzungsbildung und Wanderung möglich. — Die Kombination von Elektronengasbindung und Atomrumpfbindung erweist sich für eine Gittertranslation besonders vorteilhaft.

F. Peters (Hagen)

Hurst, R. und M. A. Jermun-Christchurch, New Zealand, **Eine kinetische Studie über organische Inhibitoren für die Reaktion zwischen Magnesium und Säuren.** (J. Chem. Soc. **1950**, 158). (5 S.).

Die Auflösung von Magnesium in der Form von rotierenden Zylindern in mit Na-Azetat gepufferten Salzsäurelösungen wird bei 15—45° ohne und mit Inhibitoren (Äthylamin, Dimethylamin, Iso-Amylamin, Pyridin u. a.) gemessen. Die relative Korrosion (Verhältnis der Gewichtsverluste mit und ohne Inhibitor) sinkt mit der Konzentration des Inhibitors nach einem Gesetz, das einem Adsorptionsvorgang entspricht. Die Wirkung wächst pro Mol mit der Kettenlänge, der Verzweigung der Ketten und der Zahl der Ringe. Aus den Temperaturkoeffizienten der Auflösung ergibt sich für die Reaktion mit und ohne Inhibitor die gleiche Aktivierungsenergie von rund 4000 cal/g Mol. Daraus folgt, daß die Wirkung nur auf der Blokkierung der Oberfläche des Metalls beruht, ohne die Reaktion an der freien Oberfläche zu beeinflussen.

A. v. Antropoff (z. Zt. Ebstorf, Hann.)

Crowe, R. W. und C. P. Smyth, **Molekülrotation und Protonwanderung im festen 1-mono-Palmitin und 1-mono-Stearin.** (J. amer. chem. Soc. **72**, 4427, 1950). (6 S.).

Mit Messungen mittels einer Wechselstrombrückenanordnung im Bereich von 5—100 kHz wird über einen weiten Temperaturbereich das dielektrische Verhalten der beiden Stoffe untersucht. Beide Verbindungen zeigen in der α- und sub-α-Form Rotationsmöglichkeiten und dielektrisch eine starke Frequenzabhängigkeit und einen großen Leitfähigkeitsanteil, genau wie die langkettigen entsprechenden Alkohole. — Die Leitfähigkeit wird hierbei einem Protonensprungmechanismus zugeschrieben, der durch die Rotation offensichtlich erleichtert wird. Die dielektrischen Verluste sind also mehr im Sinne von Wagner zu deuten. Dafür spricht auch, daß sie stark von der thermischen Behandlung abhängen. Der Übergang zu den bei niedrigeren Temperaturen stabilen β- und β'-Formen erfolgt in anomaler Dispersion. Aus der Breite des Übergangs muß man schließen, daß ein Relaxationszeitspektrum vorliegt, das wahrscheinlich so zu erklären ist, daß in der sub-α-Form die Ketten nicht als Ganzes rotieren, sondern in Segmenten, ähnlich wie bei Hochmolekularen. (Stützende Versuche mit Röntgenstrahlen!).

F. H. Müller (Marburg/L.)

IV. Grenzflächenforschung

a) Adsorption, Chromatographie

Fricke, R. und W. Neugebauer-Stuttgart, **Chemische und physikalische Ionenadsorption aus wäßriger Lösung an γ-Aluminiumoxyd.** (Naturwiss. **37**, 427, 1950). (1 S.).

Schüttelproben mit Na-freiem und -haltigem Adsorbens und 0,1 mol. $CuCl_2$ beweisen (s. auch Z. Anorg. Chem. **255**, 253, 1948) entgegen früheren Annahmen, daß etwa vorkommendes Na nur einen Ausfall der Adsorption durch Al hervorruft.

Pfeiffer (Bremen)

Arnold, I. R.-Chicago, **Adsorption von Gasmischungen.** (J. Amer. Chem. Soc. **71**, 104, 1949).

Die Adsorptionsisothermen von 5 Stickstoff-Sauerstoffgemischen an Anatas (TiO_2) wurden gemessen. Die Ergebnisse zeigen starke Abweichungen von den nach der Vielschichtentheorie (Brunauer-Emmet-Teller, verallgemeinert von Hill) berechneten Isothermen. Dies wird darauf zurückgeführt, daß die erwähnte Theorie die horizontale Wechselwirkung (parallel zur absorbierenden Oberfläche) vernachlässigt. Unter der Annahme, daß die partiellen molaren Entropien der adsorbierten Phase die gleichen sind wie in Flüssigkeiten, werden neue Isothermen berechnet, die wesentlich besser mit den experimentellen Daten übereinstimmen.

A. Münster (Frankfurt/M.)

Cook, M. A. und D. H. Pack, **Extrapolation der Adsorptionsisothermen zu hohen relativen Drucken und Bestimmung des Oberflächendruckes von an Festkörpern adsorbierten Filmen.** (J. Amer. Chem. Soc. **71**, 791, 1949).

Die in einer früheren Arbeit entwickelte Theorie der Adsorption wird durch Berücksichtigung der Abstoßungskräfte erweitert. Dadurch wird Übereinstimmung mit experimentellen Isothermen im gesamten Bereich der Relativdrucke von 0,05 bis 1 erzielt. Es werden Methoden zur Berechnung der in den Formeln auftretenden unendlichen Reihen angegeben. Die Baughamsche Gleichung für den Oberflächendruck eines adsorbierten Filmes wird mit Hilfe der theoretischen Adsorptionsisotherme integriert. Dabei ergibt sich ausgezeichnete Übereinstimmung mit dem Ergebnis der graphischen Integration unter Benützung experimenteller Isothermen.

A. Münster (Frankfurt/M.)

Davis, L. E. und J. M. Rible, **Einfache Schicht aus mehrwertigen Ionen.** (J. Coll. Sci. **5**, 81, 1950) (2¼ S.).

Es wird eine Methode angegeben, um die Verteilung mehrwertiger Ionen auf ein zweidimensionales System von Plätzen zu bestimmen. Dabei wird auf die Theorie Guggenheims für flüssige Mischungen Bezug genommen. Ein r-wertiges Ion besetzt r Plätze. Der Ausdruck für die Wahrscheinlichkeit, auf einer Gesamtheit von r Plätzen n Ionen des Wertigkeitstyps j anzutreffen, wird angegeben.

H. Lang (Mannheim)

Juhola, A. J. u. Edwin O. Wiig, **Die Porenstruktur aktiver Holzkohle.** 1. Mitt.: Bestimmung der Mikroporengrößenverteilung. (J. Amer. Chem. Soc. **71**, 2069, 1949). (8 S.).

Zur Ermittlung der Porengrößenverteilungskurve ist die Kenntnis folgender Eigenschaften notwendig: das Gesamtporenvolumen = Volumen der Kohle, bestimmt durch Verdrängung in Quecksilber, verringert um das Volumen der Kohle bei Verdrängung in Helium, 2. das Submikroporenvolumen, Volumen der Aktivkohle bei Wasserverdrängung abzüglich Volumen bei Heliumverdrängung, 3. die Mikroporengrößenverteilung (10—30 Å), die man durch Anwendung der Kelvinschen Gleichung auf den Desorptionszweig der Wasseradsorptionsisotherme erhält, und 4. die Makroporengrößenverteilung (30—100 000 Å), gemessen durch die bei bekanntem Druck in die Poren eindringende Quecksilbermenge. Die Summe von Submikro-, Mikro- und Makroporen ist das Gesamtporenvolumen. Von drei Holzkohlen wurde dementsprechend ihre Struktur untersucht. Das Mol.-Vol. adsorbierten Wassers wurde für zwei Kohlen durch Messung der Helium-Verdrängung gemessen. Durch Messung des restlichen Oberflächenanteils der Kohle, die mit verschiedenen Wassermengen bei verschiedenen relativen Dampfdrucken beladen war, und durch Veränderung des Oberflächenanteils in Abhängigkeit vom adsorbierten Wasservolumen unter Annahme zylindrischer Poren war eine Berechnung des Porendurchmessers möglich. Durch Vergleich der auf diesem Wege bestimmten Porendurchmesser mit den nach der Kelvinschen Gleichung erhaltenen wurden Werte für den Kontaktwinkel $\cos\varphi$ erhalten: 0,49 aus dem Desorptionsast für beide Kohlen und 0,28 aus dem Adsorptionsast einer Kohle. Die Hysterese der Wasserisotherme wird durch die Konstriktionshypothese erklärt, wonach im Adsorptionsast der Isotherme infolge sich füllender Poren zunehmende Substanzdurchmesser auftreten, während bei der Desorption infolge sich leerender Poren ein verringerter Durchmesser erscheint. Der aus diesen beiden Fällen nach der Kelvinschen Gleichung berechnete Kontaktwinkel ist jeweils eine Konstante. Der wirkliche Wert liegt wahrscheinlich auf der Mitte.

F. Peters (Hagen)

Juhola, A. J. und Edwin O. Wiig, **Porenstruktur aktiver Holzkohle.** 2. Mitteilung. Bestimmung der Makroporengrößenverteilung. (J. Amer. Chem. Soc. **71**, 2078, 1949) (3 S.).

Beschrieben werden die Versuchsanordnung und die Meßergebnisse zur Bestimmung der Porengrößenverteilung einer Holzkohle im Bereich von 10 000—160 000 Å Durchmesser, welche durch Messung der eingedrungenen Hg-Menge bei bekannten Drucken gemessen wird. Aus der Gleichung der kapillaren Steighöhe läßt sich der Porendurchmesser an Hand der bekannten angewendeten Drucke und der Oberflächenspannung des Quecksilbers berechnen.

F. Peters (Hagen)

Hackermann, N. und E. E. Glenn, **Die Orientierung polyfunktionaler organischer Molekeln an der Oberfläche von Stahl.** (J. Phys. Coll. Chem. **54**, 437, 1950) (7 S.).

Die Festigkeit der Bindung und die Orientierung der von einer Stahloberfläche adsorbierten Molekeln von Korrosionsinhibitoren wird elektronenmikroskopisch untersucht. Die Festigkeit der Bindung nimmt mit der Verdünnung des Inhibitors zu. Die Molekeln bilden 2-dimensionale Gitter mit paralleler Einstellung zu einander. Bei kleiner Konzentration und geringer Adsorption des Inhibitors liegen sie flach auf der Oberfläche. Mit steigender Konzentration richten sie sich steiler auf. Entsprechende Beobachtungen wurden auch bei der Ausbreitung auf Wasser und bei Messung der Ausbreitungsdrucke gemacht.

A. v. Antropoff (z. Zt. Ebstorf, Hann.)

Linner, E. R. und A. P. Williams, **Die Wirkung der Wärmebehandlung von Zuckerkohle auf deren Adsorptionsvermögen.** (J. Phys. Coll. Chem. **54**, 605, 1950). (12½ S.).

Proben von Zuckerkohle wurden auf 500, 600 usw. bis 1100° 12 Stunden erhitzt. Darauf wurde ihr Adsorptionsvermögen für 0,025—0,25 n. Essig-, Propion-, Butter- und Valeriansäure aus wäßriger Lösung, sowie von Jod aus Jodkali-Lösung bestimmt. Aus den Isothermen wurden die Konstanten der Langmuirschen Gleichung und damit die Sättigungswerte graphisch bestimmt. Am stärksten adsorbiert die bei 800° behandelte Kohle. Eine Ausnahme bildet nur die Propionsäure, die von der 700°-Kohle etwas mehr adsorbiert wird als die Essigsäure. Entgegen der Traubeschen Regel steigt die Adsorption in der Reihenfolge Valeriansäure, Buttersäure, Propionsäure, Essigsäure. Nur von der bei 700° und darunter behandelten Kohle wird die Propionsäure stärker als die Essigsäure adsorbiert. Die Umkehr der Traubeschen Regel führen die Verfasser darauf zurück, daß die Adsorption hauptsächlich in Poren und Kanälen von molekularen Dimensionen erfolgt, so daß die Zahl der Poren, die für die Säuremolekeln zugänglich sind, mit deren Größe abnimmt. Der Referent verweist aber auf die Beobachtungen von Barrer (J. Chim. Phys. **47**, 82, 1950), nach denen das Eindringen von Kohlenwasserstoff-Molekeln in die Kanäle von entwässerten Zeolithen nicht von deren Länge abhängig ist.

A. v. Antropoff (z. Zt. Ebstorf, Hann.)

Misch, R. D., R. B. Bernstein und H. J. McDonald, **Der Einfluß einiger oberflächenaktiver Verbindungen auf die Wasserstoffpermeabilität einer Palladiumkathode.** (J. Phys. Coll. Chem. **54**, 681, 1960) (4 S.).

Der Zusatz von Thioharnstoff, Benzylsulfid und von anderen oberflächenaktiven Stoffen zu der als Elektrolyt verwendeten Schwefelsäure bewirkt bei zunehmenden kleinen Konzentrationen eine Zunahme des Verhältnisses des in die Hohlkathode diffundierten zum elektrolytisch entwickelten Wasserstoff. Bei weiter steigenden Konzentrationen sinkt dieses Verhältnis bei Thioharnstoff langsam, bei Benzylsulfid schnell. In gleicher Weise steigt und sinkt der „Transmissionskoeffizient", wenn man die Palladiumkathode vor der Elektrolyse mit Stearinsäure bedeckt, deren Dicke bis zu 20 Molekularschichten wächst. Das Steigen wird darauf zurückgeführt, daß die adsorbierte Schicht die Entwicklung des Wasserstoffs behindert und dadurch eine Zunahme der Konzentration des atomaren Wasserstoffs im Palladium bewirkt. Für das Sinken bei höheren Konzentrationen oder Schichtdicken wird keine Erklärung gegeben.

A. v. Antropoff (z. Zt. Ebstorf, Hann.)

Gyani, B. P.-Patna, Indien, **Die Adsorption organischer Basen an Silikagel und die Adsorptionswärmen. II.** (J. Chem. Soc. **1950**, 1521). (3 S.).

Die Adsorptionsisothermen organischer Basen an Silikagel bei 35° sind bemerkenswert verschieden. Von Dimethylamin entspricht Typus I (Brunauer), von Piperidin und α-Picolin Typus IV, während die Isothermen von Pyridin und Triaethylamin komplex sind und keinem bekannten Typus entsprechen. Tensimetrisch sind die isosterischen Adsorptionswärmen und die Adsorptionsentropien bestimmt. Letztere unterscheiden sich wenig von den entsprechenden Verdampfungsentropien. A. v. Antropoff (z. Zt. Ebstorf, Hann.)

Burstall, F. H., G. R. Davies, R. P. Linsted und R. A. Wells-Teddington, Middlesex, **Anorganische Chromatographie an Zellulose. II.** Die Trennung u. Bestimmung von Metallen und Säureradikalen auf Adsorptionspapierstreifen. (J. Chem. Soc. **1950**, 516). (12 S. u. 2 Tafeln).

Eine papierchromatographische Bestimmungs- und Trennungsmethode für 39 Kationen und 4 Halogenionen wird beschrieben. Die Kationen lagen als Chloride, die Anionen als Natriumsalze vor. Entwickler sind Mischungen von Alkoholen, Ketonen oder Pyridin mit Salzsäure und Wasser.

A. v. Antropoff (z. Zt. Ebstorf, Hann.)

b) Oberflächeneigenschaften

Težak, B.-Zagreb, **„Methorik" — Ein Name für die Physik und die Chemie der Grenzgebiete.** (Archiv kem. **21**, 93, 1949). (3 S., Orig. engl.).

Auf Wo. Ostwalds Vorschlag, mit dem Namen „Methorik" sämtliche Erscheinungen zu bezeichnen, bei denen Oberflächenstruktur und Grenzgebiet zwischen zwei Phasen eine entscheidende Rolle spielen, wurde hingewiesen. Es wurde gezeigt, daß dem Übergangsgebiet zwischen zwei Phasen, das u. a. für die Adsorption, Koagulation, Kristallwachstum, Fällung, Aktivität heterogener Katalysatoren, Prozesse an Elektroden usw. verantwortlich ist, am besten der Namen „Methorik" entspricht, der ursprünglich ein Gebiet zwischen wenigstens zwei anderen bekannten Gebieten bedeutet. Durch Einführung dieses Namens wäre die gegenwärtige vielartige Benennung in der Fachliteratur vermieden.

E. Matijević (Zagreb)

Težak, B.-Zagreb, **Methorik der Fällungserscheinungen. I. Einige Anschauungen über das Kristallwachstum aus Elektrolytlösungen.** (Archiv kem. **21**, 96, 1949). (13 S., Orig. engl.).

Auf Grund theoretischer Betrachtungen wurde der besondere Einfluß des Übergangsgebietes zwischen der Kristalloberfläche und der Elektrolytlösung auf das Kristallwachstum betont. Das Übergangsgebiet hat eine charakteristische Raumstruktur, die von den beiden, gut definierbaren Phasen (der festen und der flüssigen) beeinflußt wird. Es wurde ein Versuch gemacht, diese Struktur mit der Hilfe einiger Begriffe der Ionenassoziations-Theorie von Bjerrum zu veranschaulichen. Es soll ein Gleichgewicht zwischen der Ionenassoziations- und der Ionendissoziations-Wahrscheinlichkeit bestehen. Diese Wahrscheinlichkeit ist für verschiedene Ionenpaare bei einigen Konzentrationen berechnet und in Form von Kugelvolumina schematisch dargestellt. Der Vf. konnte auf Grund dieser Betrachtungen einige periodische Erscheinungen, die beim Kristallwachstum bemerkt wurden, gut erklären.

E. Matijević (Zagreb)

Plaksin, I. N. und S. W. Bessonow, **Veränderungen der Benetzbarkeit der Metalle und Sulfidmineralien bei der Einwirkung verschiedener Gase.** (Doklady Akademii Nauk, SSSR. **61**, 865, 1948, russ.).

Durch Messung des Randwinkels an der Phasengrenzfläche in einer Spezialkammer mit planparallelen, durchsichtigen Wänden wird bei 20° die 3-stündige Wirkung von O_2, N_2 und CO_2 auf Au, Ag, Cu, Sphalerit, Pyrit und Chalkopyrit ermittelt. Nur bei O_2 tritt eine charakteristische Hydrophobierung der Metalle und Mineralien ein. Während

Au und Ag hydrophobiert werden, tritt bei Sphalerit und Pyrit nach anfänglicher Hydrophobierung eine Hydrophilierung ein. Infolge der raschen Bildung einer Oxydschicht auf der Cu-Oberfläche sind die Ergebnisse nach anfänglicher Hydrophobierung und Hydrophilierung nicht eindeutig. Die Oxydationsfestigkeit wächst in der Reihe Sphalerit-Pyrit-Chalkopyrit. Ihre Hydrophobierung durch O_2 ist intensiver als die der Metalle. Die O_2-Adsorption an Chalkopyrit verläuft langsamer als an Pyrit und Sphalerit. Nach 3 Stunden wird hier noch keine Hydrophilierung beobachtet. Dies erklärt sein vielfach beobachtetes Verhalten bei der Flotation. N_2 bewirkt in allen Fällen eine geringe Hydrophobierung infolge der Wirkung des dem N_2 beigemengten oder bei der Randwinkelmessung eintretenden Luftsauerstoffs. Auf Cu treten nach 3 Stunden keine merklichen Veränderungen der Oberfläche ein. Die Benetzungskurve der Metalle ist bei CO_2 ähnlich der von N_2. Die geringe Hydrophilierung der Sulfide ist durch die Oxydation mit adsorbiertem O_2 und die CO_2-Löslichkeit in Wasser bedingt. Die Hydrophobierung der Sulfide und Metalle bei der selektiven Einwirkung von O_2 ist durch die Bildung eines Films von sorbiertem O_2 bedingt. Die Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit der Hypothese von Plaksin über die Wechselwirkung zwischen Sammler und O_2 und Oberfläche der Sulfidmineralien.

O. Lebtag (Berlin)

Becker, H.-Wetzlar, **Oberflächenprüfung und ihre Normung.** (Metall **4**, 359, 1950). (6 S.).

Besprochen werden ausländische und deutsche Taststiftgeräte. Für deren Arbeitsweise sind der Nadelradius, der Tastdruck und die Aufzeichnung der abgetasteten Oberflächen von Bedeutung. Die Abtastung wird zur Prüfung der Formgenauigkeit an Werkzeugmaschinen vorteilhaft angewendet.

F. Peters (Hagen)

Häussermann, H. u. W. Kangro-Braunschweig, **Die Oberflächenspannung kapillaraktiver Lösungen als Funktion der Konzentration.** (Z. physik. Chem. **195**, 37, 1950). (16 S.).

Die von W. Gibbs, H. Freundlich, B. v. Szyskowski u. von A. Frumkin aufgestellten Beziehungen zwischen Oberflächenspannung und Konzentration an kapillaraktiver Substanz werden diskutiert. Die von Frumkin aufgestellte Gleichung enthält im Gegensatz zu den übrigen Formeln ein die Molekularattraktion berücksichtigendes Glied. Zur experimentellen Klärung des Gültigkeitsbereiches der einzelnen Beziehungen werden nach der Tropfengewichts- bzw. Volumenmethode Messungen an Lösungen von Chinaalkaloiden (Chinin, Chinidin, Cinchonidin u. Cinchonin in $^1/_{20}$ n NaOH) durchgeführt. Die experimentellen Ergebnisse können innerhalb der Fehlergrenze lediglich durch die Frumkinsche Funktion dargestellt werden; die Konstante A dieser Funktion wird aus der Gibbsschen Gleichung ermittelt. Durch diese Messungen ist die Allgemeingültigkeit der Frumkinschen Funktion bewiesen.

H. Leugering (Kelheim/D.)

Walling, C., **Die Säurestärken von Oberflächen.** (J. Amer. Chem. Soc. **72**, 1164, 1950). ($4^1/_2$ S.).

Die Säurestärken von Oberflächen sind für die Beurteilung ihrer Struktur und ihrer Wirkungen als Ionenaustauscher und Katalysatoren von Bedeutung. Ein Maß für die Säurestärke ist die Fähigkeit eines Mediums, einer neutralen Base ein ein Proton zu spenden. Quantitativ ist nach Hammett und Deyrup (J. Am. Chem. Soc. **54**, 2721, 1932) die Säurestärke $H_0 = -\log a_{H^+} \cdot f B/f B H^+$ (a_{H^+} — Aktivität der Wasserstoffionen, fB und fBH^+-Aktivitätskoeffizienten der freien Base und der konjugierten Säure). Auf Oberflächen übertragen ist deren Säurestärke gleich ihrer Fähigkeit, eine adsorbierte neutrale Base in die konjugierte Säure zu verwandeln. Der Verfasser behandelt Pulver verschiedener anorganischer Stoffe, die für die Katalyse von Bedeutung sind, mit in Iso-Oktan gelösten basischen Indikatoren, deren Ionisierungskonstanten bekannt waren oder von ihm bestimmt wurden. Aus den beobachteten Farbumschlägen kann auf die relativen Säurestärken der untersuchten Oberflächen geschlossen werden. Fast alle zeigen sauere Reaktion. Es ist anzunehmen, daß die katalytische Wirkung in vielen Fällen auf der saueren Reaktion beruht.

A. v. Antropoff (z. Zt. Ebstorf, Hann.)

Bikermann, J. J., **Oberflächenrauheit und Kontaktwinkel.** (J. Phys. Col. Chem. **54**, 653, 1950) (8 S.).

Für die Messung der Rauhigkeit einer Oberfläche wird erstmalig eine quantitative Methode benutzt und ein quantitatives Maß eingeführt. Dazu werden die Auf- und Abwärtsbewegungen einer Diamantnadel, die über die Oberfläche geführt wird, registriert. Die Rauhigkeit ist gleich der halben Quadratwurzel aus der Summe der Quadrate dieser Bewegungen. Sie wird für Stahlplatten aus gleichem Material, aber mit verschiedener Politur bestimmt. Auf diese Platten werden nach sorgfältiger Reinigung Wassertropfen von verschiedenem Volum v gebracht, das von 0,008—0,001 ml variiert. Aus dem mikroskopisch bestimmten mittleren Diameter Δ der Basis der Tropfen und dem Volumen wird der Kontaktwinkel nach der Formel $\Delta_0^3/v = 24 \sin^3\lambda/\pi(2 - 3\cos\lambda + \cos^3\lambda)$ berechnet, in der Δ_0^3/v der auf $v = 0$ extrapolierte Wert von Δ^3/v ist. Im Gegensatz zu den Mitteilungen anderer Forscher konnte kein Zusammenhang zwischen den Unterschieden der Kontaktwinkel und den Rauhigkeiten gefunden werden.

A. v. Antropoff (z. Zt. Ebstorf, Hann.)

Cook, M. A. und J. C. Nixon, **Die Theorien der wasserabstoßenden Filme, die sich auf festen Oberflächen durch die Adsorption heteropolarer Verbindungen aus Lösungen bilden.** (J. Phys. Coll. Chem. **54**, 445, 1950). (14 S.).

Eine eingehende theoretische Untersuchung der Theorien der Bindung von Flotationskollektoren an den Oberflächen der Mineralien. Die Theorie von I. W. Wark und A. B. Cox [J. Phys. Coll. Chem. **41**, 673, 1937, I. W. Wark, Principles of Flotation (Melbourne 1938)], nach der die Bindung durch die Adsorption von Ionen durch die äußere elektrische Doppelschicht oder einen Ionenaustausch mit dieser stattfindet, wird abgelehnt, ebenso die Theorie von A. F. Taggart (Trans. Amer. Mining Mat. Engres **169**, 253, 1946), nach der der Ionenaustausch mit den Gitterionen der Mineraloberflächen erfolgen soll. Es wird nachgewiesen, daß nur eine Bindung der ganzen Säure-, Basen- oder Salzmolekeln in Frage kommt.

A. v. Antropoff (z. Zt. Ebstorf, Hann.)

Hartmann, H.-Frankfurt a. M., **Über die Oberflächenspannung nichtassoziierender polar-unpolarer Lösungen.** (Z. physik. Chem. **195**, 53, 1950).

Für die Berechnung der Konzentrationsabhängigkeit der Oberflächenspannung in diesen Systemen wird unter vereinfachenden Annahmen ein rechnerischer Ansatz abgeleitet: Auf die Dipolmoleküle wirkt in der Nähe der Oberfläche eine elektrostatische Bildkraft. Aus dem Boltzmannschen e-Satz wird die Zahl der an der Oberfläche „adsorbierten" Dipole berechnet und durch Einsetzen in den Gibbsschen Satz unmittelbar ein Ausdruck für die Änderung der Oberflächenspannung mit der Konzentration abgeleitet. — Gültigkeit der Beziehung wird erwartet für den Fall, daß die Dispersionskräfte zwischen den verschiedenen Molekelpaaren etwa gleich groß sind. Aus in der Literatur angegebenen Messungen am System Nitrobenzol-Zyklohexan wird an Hand der abgeleiteten Beziehung der Radius des Dipolmoleküls ermittelt und in größenordnungsmäßiger Übereinstimmung mit anderweitig veröffentlichten Daten gefunden. — Aus der Arbeit geht insbesondere die Bedeutung der elektrostatischen Bildkräfte für die Oberflächenerscheinungen an den genannten Systemen hervor.

H. Leugering (Kelheim/D.)

c) Oberflächenlösungen, Adsorptionsfilme

Fox, H. W., E. M. Solomon und W. A. Zisman, **Reaktionen der monomolekularen Filme von Polyorganosiloxanen mit der Wasserunterlage.** (J. Phys. Coll. Chem. **54**, 723, 1950). (8 S.).

In den Diagrammen Ausdehnungsdruck-Flächengröße der Filme von Polyorganosiloxanen auf Wasser ändern sich die Kurven mit der Zeit und durch Zusatz von Säure, Alkali und Salzen. Säure und Alkali beschleunigt die Veränderungen. Diese bestehen hauptsächlich in einer Verschiebung des ursprünglich horizontalen Teiles nach links, dessen Verkürzung und Steilerwerden bis zum Verschwinden. Die gleichzeitig gemessenen Oberflächen-Potentialdifferenzen bleiben dabei fast konstant. Maßgebend für die Änderungen sind die p_H-Werte. Hervorgerufen werden sie wahrscheinlich einerseits durch die Adsorption von H_3O- und OH^--Ionen, deren Abstoßungskräfte eine Aufrollung der aus der Oberfläche ragenden Ketten nicht zulassen, und andererseits durch eine durch die adsorbierten Ionen katalysierte Hydrolyse der Siloxane. Die gespaltenen Molekeln mit endständigen OH-Gruppen sind wasserlöslich. Dadurch nimmt die Substanz der Filme bis zu deren Verschwinden ab.

A. v. Antropoff (z. Zt. Ebstorf, Hann.)

Joly, M.-Paris, **Allgemeine Theorie der Struktur, Phasenumwandlungen und mechanischen Eigenschaften von Oberflächenfilmen.** (J. Coll. Sci. **5**, 49, 1950). (21 S.).

Verf. behandelt eingehend die Frage der Phasenumwandlungen verschiedener Ordnung in monomolekularen Oberflächenfilmen. Eine Erklärung für die mannigfachen Erscheinungen wird auf Grund folgender Annahmen versucht: in einem monomolekularen Oberflächenfilm können die Moleküle lediglich in einer endlichen Anzahl von Energiezuständen existieren, entsprechend einer bestimmten Reihe von Molekülformen und molekularen Oberflächen. Die Phasenumwandlungen verschiedener Ordnung entsprechen dem diskontinuierlichen Übergang einer Molekülform in die andere, wobei die Ordnung der Phasenumwandlung von der Frage der Mischbarkeit der einzelnen Formen abhängt. Diese Theorie wird zur Berechnung der Aktivierungsenergie des Fließvorganges herangezogen.

Der Vergleich der für verschiedene einfache Molekülmodelle erhaltenen Werte mit den an Hand der Beziehung von Eyring u. Moore aus Oberflächenviskositätsmessungen ermittelten führt zu einer Vorstellung von der mittleren Konfiguration der Filmmoleküle in jedem möglichen Molekülzustand. Der diskontinuierliche Übergang einer Molekülform in die andere wird von Anregung bzw. Blockierung einer gewissen Zahl von Freiheitsgraden begleitet. Änderungen der Kettenlänge und der Temperatur führen zu bestimmten Änderungen der Umwandlungspunkte. Eine Nomenklatur für die verschiedenen möglichen Molekülformen wird aufgestellt und ein für monomolekulare Filme allgemein anwendbares Phasengleichgewichtsdiagramm in Vorschlag gebracht.

Leugering (Kelheim/D.)

d) Heterogene Katalyse

McCartney, J. T., B. Seligman, W. K. Hall und R. B. Anderson, **Eine elektronenmikroskopische Untersuchung der Metalloxyde und der Metalloxydkatalysatoren.** (J. Phys. Coll. Chem. **54**, 505, 1950). (13½ S.).

Die Strukturänderungen bei der Reduktion der Oxyde von Eisen, Nickel Kupfer, Silber und Kobalt und bei der Herstellung der Eisen- und Kobalt-Mischkatalysatoren mit Promotoren und Trägern werden elektronenmikroskopisch und durch Oberflächenbestimmungen nach der Stickstoffadsorptionsmethode untersucht.

A. v. Antropoff (z. Zt. Ebstorf, Hann.)

Maschka, A. und A. Mendl-Wien, **Untersuchung einer katalysierten Leinölstandölkochung unter Heranziehung der Ultraviolettspektrographie (Vergleich mit nichtkatalysierten Prozessen).** (J. Polymer Sci. **5**, 429, 1950). (13 S.).

Leinölstandölkochungen mit und ohne Katalysator wurden untersucht um festzustellen, ob beim katalysierten Prozess ähnliche Reaktionsfolgen auftreten, wie sie für Leinölfettsäuren bereits ermittelt worden sind. Ferner wurde der Kochprozess eines mit 0,2 Gew.% Bleiglätte siccativierten Firnisses, sowie der eines Leinölstandölfirnisses untersucht. Es wurden die üblichen Kennzahlen und die UV-Absorptionsspektren ermittelt und daraus die Menge der intermediär auftretenden Systeme mit zweifach und dreifach konjugierten Doppelbindungen errechnet. Die hierfür gefundenen Konzentrationskurven und die übrigen Kennzahlen zeigen bei beiden Standölkochungen und mit einem von Pestemer und Tschinkel beschriebenen, technischen Prozess qualitative Übereinstimmung. Auf Grund der Versuchsergebnisse schließen die Verfasser, daß auch der durch Katalyse viel schneller ablaufende Prozeß über eine Konjugation isolierter Doppelbindungen zu intra- bzw. intermolekularer Polymerisation in einer Diels-Alder-Diensynthese führt, wobei der Katalysator alle Teilreaktionen beschleunigt. Verfasser versuchen aus der Viskositätszunahme und der Jodzahlsenkung die Bedeutung der Umesterung für die Molekulargewichtszunahme abzuleiten.

R. Schäff (Frankfurt-M.)

Kölbel, H. und F. Engelhardt-Homberg/Niederrhein, **Anschauungen zum Mechanismus der Fischer-Tropsch-Synthese.** (Chem.-Ing.-Techn. **22**, 97, 1950).

Nach der ursprünglich von F. Fischer und H. Tropsch zur Deutung der Kohlenwasserstoffbildung bei der Kohlenoxyd-Hydrierung entwickelten Karbid-Theorie sollen unter den Reaktionsbedingungen aus Kohlenoxyd und Kontaktmetall Karbide gebildet und letztere durch Wasserstoff zu Kohlenwasserstoffen, unter gleichzeitiger Regenerierung des Kontaktmetalls, dehydriert werden.

Diese Karbid-Theorie hält jedoch einer experimentellen Prüfung nicht stand. Die Annahme definierter Karbide als Zwischenstoffe wird nach Ansicht der Verfasser überflüssig, wenn man von der Auffassung ausgeht, daß die Annahme einer Chemosorption von Kohlenoxyd und Wasserstoff im Sinne der Ausbildung einer chemischen Bindung zwischen den Gasmolekeln und den Atomen bzw. Ionen der Kontaktoberfläche die erste Stufe der Kohlenwasserstoffsynthese darstellt.

Die hierbei entstehenden Addukte zerfallen in einer weiteren Stufe, wobei unter dauernder Regenerierung der reaktionsfähigen Oberfläche, je nach den angewandten Betriebsbedingungen und Verfahrensarten, die verschiedensten Produkte der Kohlenoxyd-Hydrierung auftreten.

Führt dieser Zerfall zur Spaltung der Kohlenstoff-Sauerstoffbindung, so kommt es zur Bildung von Kohlenwasserstoffradikalen und damit zur Kohlenwasserstoffsynthese. Bleibt die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung erhalten, so resultieren sauerstoffhaltige Verbindungen, die unter Wasserabspaltung in Olefine übergehen können.

Bei dieser, alle Formen der Kohlenoxyd-Hydrierung umfassenden Betrachtungsweise ist für die Kohlenwasserstoff-Bildung — neben der reinen Oberflächenentwicklung — die Erhaltung eines metallischen Bindungszustandes der Katalysatoren wesentlich, die in besonderem Maße an der Oberfläche die Ausbildung freier, zur Chemosorption befähigter Valenzkräfte erlaubt. Die als Nebenreaktion anzusehende Karbid-Bildung stört den metallischen Bindungszustand; die Karbide sind als Katalysatoren geringerer Aktivität anzusprechen.

Für den idealen Ablauf der Kohlenwasserstoff-Synthese scheint ein ganz bestimmtes Verhältnis der aktivierten Adsorption zwischen Kohlenoxyd und Wasserstoff von großer Bedeutung zu sein.

F. Kainer (Reicholzheim/T.)

V. Spezielle kolloide Systeme

a) Sole und Gele

Simha, R.-Washington D. C., **Die Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität in verdünnten Lösungen.** (J. Coll. Sci. **5**, 386, 1950). (6½ S.).

Bei sehr geringen Konzentrationen, bei denen die gelösten Teilchen ihre ursprüngliche Form beibehalten oder aber Aggregate niederer Ordnung bilden, wird die Konzentrationsabhängigkeit des Ausdrucks η_{sp}/c durch die hydrodynamische Wechselwirkung einerseits sowie die Aggregation der Teilchen andererseits hervorgerufen. Fürs erstere wird ein Ausdruck angegeben. An Hand einer vereinfachten, anschaulichen Rechnung wird die hydrodynamische Wechselwirkung behandelt. Die Bedeutung des Koeffizienten a_2 der bekannten Reihenentwicklung für η_{sp}/c wird diskutiert. Auf Grund der früher entwickelten vollständigen Theorie wird auf den Einfluß der Teilchenform und des Lösungsmittels eingegangen.

H. Leugering (Kelheim/D.)

Mirnik, M. u. B. Težak-Zagreb, **Methorik der Fällungserscheinungen. II. Einfluß der Aktivität auf die Struktur des Silberjodid-Niederschlages.** (Archiv kem. **21**, 109, 1949). (34 S., kroatisch mit englischer Zusammenfassung).

Es wurde die Fällungsgeschwindigkeit des Silberjodids durch Messung der Tyndallstreuung in isolierten Fällungssystemen bestimmt, deren Aktivitäten das ganze Gebiet der Äquivalenz umfassen (von $p_J > 5$ bis $p_{Ag} > 5$). Die AgJ-Konzentration der untersuchten Systeme reichte von $4{,}0 \cdot 10^{-5}$ bis $1{,}0 \cdot 10^{-3}$ Mol/L. Bei einer gegebenen Konzentration von AgJ-Sol und $NaNO_3$ zeigte jedes System mit einer bestimmten Aktivität eine charakteristische Trübungsänderung. Dabei kann man zwei Aktivitätsgebiete mit vollkommen verschiedenen Typen der Trübungszeitkurven unterscheiden. Im Gebiete von $p_{Ag} < 6{,}5 — 6{,}6$ (bei c_{NaNO_2}: 0,001 normal) entstehen Suspensionen, während im Gebiete von $p_{Ag} > 6{,}5 — 6{,}6$ stabile Sole sich bilden, die erst 5—7 Tage nach dem Mischen zu sedimentieren beginnen, jedoch auch nach einem Jahr nicht vollständig zum Boden gegangen sind. In den Solen, die einen Monat gestanden sind, kann man leicht drei verschiedene Sedimentations-Fraktionen unterscheiden. — Grenzwert von $p_{Ag} = 6{,}5 — 6{,}6$ zwischen dem stabilen Sol und der Suspension ist ein genau so wichtiges Kriterium der Stabilität wie auch der oft erwähnte "Flockungswert" oder die "Elektrolytresistenz". Diese Grenze erhält man, wenn man einem stabilen Sol das Silbernitrat zusetzt, wodurch das Sol in eine Suspension übergeht, oder wenn man dieselbe Aktivität durch das direkte Mischen der Fällungskomponenten erreicht. — Aus der Beschreibung der Meßtechnik geht hervor, daß der Vorgeschichte der Ag/AgJ-Elektrode, mit der die Aktivitäten gemessen wurden, eine wichtige Rolle zukommt. Rotierende Elektroden geben bei weitem richtigere Resultate als ruhende.

E. Matijević (Zagreb)

Merril, R. C. und R. W. Spencer, **Die Gelatinierung von Natriumsilikat. Der Effekt von Schwefelsäure, Salzsäure, Ammoniumsulfat und Natriumaluminat.** (J. Phys. Coll. Chem. **54**, 806, 1950). (5½ S.).

Zu Lösungen von 3,3 Mol SiO_2 auf 1 Mol Na_2O werden Lösungen von Schwefelsäure, Salzsäure, Ammoniumsulfat und Natriumaluminat gegeben, die 1—4% SiO_2 enthalten. Bestimmt werden die Zeiten, bis zu denen Gelatinierung eintritt. Mit steigender Menge der SiO_2-Mischungen sinkt die Gelatinierungszeit bis zu einem Minimum, um dann schnell zuzunehmen. Mit zunehmendem SiO_2-Gehalt nimmt die Gelatinierungszeit ab. Die Zeiten nehmen in der Reihenfolge Ammonsulfat, Schwefelsäure, Salzsäure, Natriumaluminat zu. Bei gleichem p_H-Wert tritt bei den Ammoniumlösungen die Gelatinierung weit schneller ein als bei den anderen Lösungen, woraus geschlossen werden muß, daß die Gelatinierung nicht nur durch die freiwerdende Säure bewirkt wird sondern auch vom Ammoniumsalz.

A. v. Antropoff (z. Zt. Ebstorf, Hann.)

Merril, R. C. und R. Getty, **Die suspendierende Wirkung von alkalischen Elektrolyten auf Ilmenitschwarz.** (J. Phys. Coll. Chem. **54,** 489, 1950). (8½ S.).

Im allgemeinen beschleunigen bekanntlich Elektrolyte die Sedimentation von Suspensionen. Viele Elektrolyte haben aber bei sehr kleinen Konzentrationen eine suspendierende Wirkung, die mit zunehmender Konzentration bis zu einem Maximum ansteigt. Die Verfasser haben diese Wirkung an Lösungen von Natriumhydroxyd, und verschiedenen Natriumsalzen und von anorganischen und organischen Reinigungsmitteln und deren Mischungen auf Suspensionen von Ilmenitschwarz untersucht. Fast alle Lösungen zeigen unterhalb von etwa 0,04 molaren Lösungen Maxima der suspendierenden Wirkung. Diese wird durch die Adsorption von Ionen und durch den Zerfall der Sekundärteilchen in Primärteilchen durch die abstoßenden Kräfte der adsorbierten Ionen, sowie durch die Zunahme der Anziehungskräfte zwischen den Teilchen und dem Wasser und Zunahme der Hydratation erklärt.

A. v. Antropoff (z. Zt. Ebstorf, Hann.)

b) Typische Eigenschaften

Benoit, H. und C. Sadron-Straßburg, **Beiträge zum Studium der Statistik von Molekülketten in verdünnter Lösung.** (J. Polymer Sci. **4,** 473, 1949).

Wenn ein Kohlenstoffatom sich um eine Achse, die in eine der vier Valenzrichtungen fällt, drehen kann, beschreiben die drei anderen „Valenzarme" einen Kegel. Irgendwo auf dessen kreisförmiger Basislinie wird das Nachbarkohlenstoffatom der Kette zu finden sein. Die freie Drehbarkeit kann durch Annahme einer bestimmten Verteilungsfunktion für die Lage des Nachbarkohlenstoffatoms eingeschränkt werden. Diese Funktion wird symmetrisch angesetzt. Jeder Lage ist eine bestimmte Energie zugeordnet. Es wird eine Formel für das mittlere Entfernungsquadrat der beiden Kettenenden angegeben, in die die Wechselwirkungsenergie eingeht. Die Formel erlaubt Voraussagen über das Fällungsverhalten der Hochpolymeren.

H. Lang (Mannheim)

Van der Waals, J. H., **Zur statistischen Theorie makromolekularer Lösungen. Bemerkungen zu den Arbeiten von** G. V. Schulz und A. Münster. A. Münster-Mannheim, **Erwiderung auf die vorstehende Arbeit** von J. H. van der Waals. G. V. Schulz-Mainz, **Über die Verdünnungsentropie der Lösungen von Fadenmolekülen.** (Makromol. Chem. **4,** 105, 113, 117, 1949).

Die Gleichungen, die Schulz einerseits und Münster andererseits für die Verdünnungsentropie hochmolekularer Lösungen angeben, werden einer kritischen Betrachtung unterzogen. Die Beziehungen für kugelförmige Moleküle werden mit denjenigen der klassischen Gastheorie verglichen. Für Fadenmoleküle mit innerer Beweglichkeit enthält die Formel von Schulz ein Versehen. Auf Grund der Bemerkung von van der Waals stellt Schulz die Gleichung richtig. Er findet, daß die Verdünnungsentropie nach seinen Rechnungen nur von dem Verhältnis der Länge zum Querschnitt der Fadenmoleküle, aber nicht von deren Beweglichkeit abhängt. Er vergleicht die berechneten Werte mit solchen, die an verschiedenen Systemen osmotisch gemessen wurden, und versucht die Diskrepanzen durch Ordnungsvorgänge im Lösungsmittel zu deuten. Gegenüber dem Einwand von van der Waals, daß die Formel für die Verdünnungsentropie beweglicher Fadenmoleküle durch Anwendung zweier freier Parameter an die Experimente angepaßt werden könnte, erwidert Münster, daß diese Formel eine wichtige Eigenschaft der Kurven des reduzierten osmotischen Druckes als Funktion der Konzentration liefert. Die Steigung dieser Kurven nimmt nämlich mit wachsendem Polymerisationsgrade ab. Dieses Ergebnis ist experimentell an einer Reihe von Systemen erhalten worden. Es spricht für die Formel von Münster.

H. Lang (Mannheim)

Sato, K.-Tokio, **Reversible Koagulation thixotroper Gele.** (J. Scient. Res. Inst. **44,** 14, 1949). (8 S.).

Versetzt man ein thixotropes Ferrioxyd- und Vanadinpentoxyd-Gel in eine langsam rollende Bewegung (5—6 mal je Minute), so scheidet es sich in Flüssigkeit und festen Bodenkörper. Es mag dies auf die durch die Bewegung entstehende Orientierung der Kolloidteilchen zurückzuführen sein. Schüttelt man anschließend kräftig durch und läßt die Suspension dann ruhen, so bildet sich das Gel von neuem. Nach zu häufiger Wiederholung tritt schließlich irreversible Koagulation ein. Da bei Aluminiumoxyd, Bentonit und Agar-Agar diese Erscheinungen nicht beobachtet werden konnten, ergibt sich, daß für das Zustandekommen dieses Effektes anisotrope Teilchenform und geringer Quellungsdruck notwendig sind. Der geringe Quellungsdruck der verwandten Eisen- und Vanadinkolloide wird durch Messung der Zusammenpreßbarkeit der Gele bei mäßigem Zentrifugieren (1000—4000 UpM) bestimmt.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Arthur, jr. J. C. und B. H. Saik-New Orleans, **Viskositätszahl von Baumwollsamen-Globulin-Lösungen.** (J. Coll. Sci. **5,** 326, 1950). (4 S.).

Die Viskositätszahl des Globulins wird in Harnstofflösungen zu $[\eta] = 0{,}093$ bestimmt. Steigender Harnstoffgehalt bewirkt lediglich eine Zunahme der Steigung der linearen η_{sp}/c-c-Kurve. Das Viskositätsinkrement γ wird zu 12,3 und das Achsenverhältnis nach der Simha-Gleichung zu 9,4 (gestreckte Moleküle) bzw. 16,3 (scheibenförmige Moleküle) ermittelt. Die Werte werden mit einigen in der Literatur angegebenen Daten verglichen.

H. Leugering (Kelheim/D.)

Strauss, U. P. und R. M. Fuoss, **Polyelektrolyte. V. Osmotischer Druck von Poly-4-vinyl-N-n-butylpyridoniumbromid in Äthanol bei 25°.** (J. Polymer Sci. **4,** 457, 1949).

Die Eigenschaften von Polyelektrolyten unterscheiden sich in mancher Hinsicht von denen neutraler Hochpolymerer. An zwei Polymerisaten von 4-Vinyl-N-n-butylpyridoniumbromid (mittlerer Polymerisationsgrad 730 und 1900) wurden osmotische und Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt. Die osmotischen Drucke lagen höher als die der elektrisch neutralen Polymerisate. Das Verhältnis des osmotischen Druckes zur Konzentration nahm bei den neutralen Polymerisaten linear mit der Konzentration zu, bei den Polyelektrolyten ergab sich eine gekrümmte abfallende Kurve. Zusatz von Lithiumbromid unterdrückte die Dissoziation.

H. Lang (Mannheim)

VI. Hochpolymere Stoffe

a) Holz, Zellulose (stoffkundlich)

Münster, A. und H. Haas-Mannheim-Waldhof, **Ein neuer Nachweis der schneller spaltenden Bindungen im Zellulosemolekül.** (Z. Naturforschg. **3b**, 376 1948).

Eine aus abgebauter Baumwolle hergestellte Nitrozellulose wurde untersucht. Die Sedimentationsdiagramme der Fraktionen zeigen einfache Glockenkurven, dagegen treten in den Diagrammen des unfraktionierten Produktes scharf ausgeprägte Doppelgipfel auf. Dies scheint ein Hinweis darauf zu sein, daß die Verteilung der Polymerisationsgrade des unfraktionierten Produktes 2 Maxima aufweist, was durch die Schulzsche Annahme regelmäßig angeordneter „Lockerstellen" erklärt würde.

A. Münster (Frankfurt/M.)

Hoffpauir, C. L. und J. D. Guthrie-New Orleans, **Ionenaustausch-Charakteristik chemisch modifizierter Baumwollerzeugnisse.** (Text. Res. J. **20**, 617, 1950) (3¼ S.).

Phosphorylierte Baumwolle wurde durch Auftrocknen einer wäßrigen Harnstoff enthaltenden Phosphorsäurelösung hergestellt. Das Produkt verhielt sich wie eine zweibasische Säure. Der Halbester der Zellulose mit Bernsteinsäure wurde durch Erwärmen der Baumwolle mit Bernsteinsäureanhydrid in Pyridin dargestellt, partiell karboxymethylierte Zellulose durch Behandlung mit Monochloressigsäure und Alkali. Diese sowie der Bernsteinsäure-halb-ester sind im schwach sauren Gebiet wirksame Kationenaustauscher, dagegen die aus mercerisierter Zellulose und dem Na-Salz der β-Chlor-äthylsulfosäure in Natronlauge hergestellte Sulfäthoxy-Zellulose ein im stark sauren Gebiet wirksamer. Die mittels β-Chlordiäthylamin und Lauge gewonnene Diäthylaminozellulose, sowie die aus 2-Aminoäthylsulfosäure und Alkali hergestellte Aminoäthylzellulose sind im schwach alkalischen Gebiet Anionenaustauscher. Die erstere geht durch Behandlung mit Methyljodid in eine quaternäre Verbindung über, die im stark alkalischen Gebiet Anionenaustauscher ist.

Sippel (Freiburg i. Br.)

Beall, G.-Appleton, **Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung in einer Zelluloseprobe.** (J. Polymer Sci. **4**, 483, 1949).

Es wird untersucht, ob man den üblichen Weg, die Molekulargewichtsverteilung zu bestimmen, vereinfachen kann. Dieses Ziel soll durch eine bessere mathematische Analyse einer gegebenen Anzahl von Fraktionen erreicht werden. Die übliche Auswertung der Fraktionierdaten kann besonders für hohe Molekulargewichte zu Fehlern führen.

H. Lang (Mannheim)

Stamm, A. J.-Madison, **Spezifisches Volumen der nativen Zellulose.** (Text. Res. J. **20**, 631, 1950). (5½ S.).

Während P. H. Hermans für das von Zellulose aufgenommene Wasser bei einem Wassergehalt von 0 bis 4% eine konstante erhöhte Dichte annimmt (und diese bei höheren Gehalten bis zum Wert 1 absinken läßt), geht Verf. von einer kontinuierlichen Änderung der Kompression des Wassers aus, wobei sich unter Benutzung der röntgenographisch ermittelten Dichten Werte von 1,04—1,25 für Wasser ergeben. Beobachtungen an anderen ähnlichen Systemen zeigen, daß weniger die Eindringfähigkeit (also die Kleinheit) der Moleküle des für die Dichtebestimmung benutzten Gases maßgebend ist als vielmehr die Polarisierbarkeit, wodurch die Bedeutung der Adsorptions- (und Kompressions-) Vorgänge unterstrichen wird.

Sippel (Freiburg i. Br.)

b) Uebrige Kohlenhydrate

Sato, K.-Tokio, **Chromatische Suspensionen von löslicher Stärke in Benzol.** (Bull. Chem. Soc. Japan **17**, 31, 1942). (7 S.).

Dispergiert man 1 g feingepulvertes Terexglas in 10 cm^3 einer Benzol-Äthanolmischung verschiedenen Verhältnisses, so ändert sich das Streulicht der Dispersion von blau über rot, — orange zu weiß. — Eine gleiche Erscheinung tritt beim Zusatz von löslicher Stärke „Merck" zum System Benzol-Schwefelkohlenstoff auf. — Lagert man die Stärke vor einem Versuch mit reinem Benzol in feuchter Luft, so ist die auftretende Farbe der von der Stärke aufgenommenen Feuchtigkeit proportional. — Eine theoretische Deutung der Ergebnisse ist vorläufig noch nicht möglich.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

d) Elastomere und Weichmacher

Mochel, W. E. u. J. B. Nichols-Wilmington Delaware. **Die Struktur von Neoprene. III. Die Molekulargewichtsverteilung von Neopren CG.** (J. Amer. Chem. Soc. **71**, 3435, 1949).

Neopren CG, ein bei 10° polymerisiertes Chloropren, zeigt gegenüber dem bei 40° unter gleichen Bedingungen polymerisierten Produkt Neopren GN ein unterschiedliches Verhalten mit verbesserten Gebrauchseigenschaften. Eine Probe davon wurde durch fraktionierte Ausfällung aus 1 proz. benzolischer Lösung mit Methanol in eine Reihe von Fraktionen zerlegt, und an diesen osmotische Molekulargewichtsmessungen sowie Bestimmungen der spezifischen Viskosität durchgeführt. Es zeigt sich, daß das mittlere Molekulargewicht höher ist als beim GN, daß das aus den Fraktionen gemittelte Mol. Gew. höher liegt als das am Ausgangsprodukt gemessene, und daß schließlich die viskosimetrischen Messungen darauf hinweisen, daß die Moleküle des CG steifer und gestreckter sind als die vom GN. Außerdem wird beim CG ein Anteil gefunden, der auf Grund von Vernetzungen etc. nach der Fraktionierung nicht wieder in Lösung zu bringen ist.

K. Hoffmann (Frankfurt/M.-Höchst)

Treloar, L. R. G., **Die Quellung vernetzter amorpher Polymerer in gedehntem Zustande.** (Trans. Farad. Soc. **46**, 783, 1950). (7 S.).

Vulkanisierten Naturkautschuk ließ man unter 1- und 2-dimensionaler Dehnung und außerdem belastet in Benzol und Heptan quellen. Die reproduzierbaren Ergebnisse lassen sich durch die modifizierte „Flory-Rehnersche" [Flory: Statistische Mechanik des Quellens von Netzstrukturen. (J. Chem. Physics, **18**, 108, 1950)] statistische Theorie des Quellens von Netzstrukturen befriedigend beschreiben. — Ferner wird das Rezept der verwandten Kautschukmischung und eine technische Zeichnung der Meßapparatur angegeben.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Scott, R. L. und M. Magat-Princeton, **Thermodynamik hochpolymerer Lösungen; Quellung vernetzten Kautschuks.** (J. Polymer Sci. **4**, 555, 1949).

Aus der Theorie von Flory und Rehner folgt eine Gleichung für die Gleichgewichtsquellung begrenzt quellbarer Systeme aus Lösungsmittel und einer vernetzten hochpolymeren Komponente. Diese Gleichung enthält eine Größe V_c, das Molvolumen der Kettenstücke zwischen zwei Vernetzungspunkten. Es wird die im Gleichgewicht aufgenommene Menge verschiedener Lösungsmittel für verschiedene Gummiharze gemessen und V_c nach Flory und Rehner berechnet. Diese Werte stimmen mit solchen, die man aus Elastizitätsmessungen erhält, gut überein. Aus anderen Untersuchungen ergibt sich, daß der Schwefelgehalt proportional der Anzahl der Querverbindungen ist.

H. Lang (Mannheim)

e) Polyplaste, künstliche Klebstoffe Weichmacher

Herzfeld, S. H., A. Roginsky, M. L. Corrin und W. D. Harkins-Chicago, **Verhältnis des Monomeren zum Polymerisat bei der Emulsionspolymerisation von Styrol.** (J. Polymer Sci. **5**, 207, 1950). (8 S.).

Bei Emulsionspolymerisation von Styrol bei 35 und 40,7° mit verschiedenen Seifenkonzentrationen wurde das Verhältnis des Monomeren zum Polymerisat (M/P) in Latexteilchen gravimetrisch und spektralphotometrisch ermittelt. Z. B. wurde bei 35° und 5% Seife (bezogen auf das Monomere) bei 0,55% Umsatz nach 12 Min. M/P = 3,96, bei 8,23% (1 Std.) 2,49, bei 21% (2 Stdn.) 2,32, bei 45,48% (3,5 Stdn.) 1,5, bei 74,66% (6 Stdn.) 0,26 und bei 82,16% (7,5 Stdn.) 0,16 gefunden. In Übereinstimmung mit der Theorie von Harkins, nach welcher der Kettenstart in den Seifenmizellen und das Wachstum in von Monomerem gequollenen Polymerisatteilchen stattfindet, zeigt der Befund, daß das Latexteilchen eine große Menge an gelöstem Monomeren enthält, jedoch bleibt M/P nicht konstant. — M/P wird durch das Verhältnis der Geschwindigkeit der Diffusion des Monomeren in das Latexteilchen und der Polymerisation innerhalb dieses Teilchens bestimmt. Ob diese dynamischen Werte durch die gefundenen M/P-Werte wiedergegeben werden, erscheint noch fraglich, da über die Diffusion des Monomeren in das Latexteilchen nach der Probenahme und vor der Entfernung der freien Monomerenphase nichts bekannt ist. Es ist aber wahrscheinlich, daß der Befund den dynamischen Werten etwa entspricht, da in verschiedenen Versuchen bei gleicher Seifenkonzentration und mit verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeiten die gefundenen M/P-Werte in gleicher Weise abfallen. Mit 5 und 10 proz. Seifenlösungen bei 35° und Ausbeuten über 25% werden die spektralphotometrisch bestimmten M/P-Werte fast gleich. Für die gravimetrisch ermittelten M/P-Werte bei 40,7° trifft dies jedoch nicht zu. — Wenn sich die gefundenen Werte auf die während der Polymerisation sich einstellende Löslichkeit des Monomeren im Polymerisat beziehen, müßte sich diese mit der Ausbeute ändern. Dies würde aber bedeuten, daß die Natur des Polymerisats sich mit steigender Ausbeute ändert. Wenn andererseits M/P bei steigender Ausbeute konstant bleiben sollte, dann müßte die Geschwindigkeit der Diffusion des Monomeren in das Polymerisatteilchen im Vergleich zur Polymerisationsgeschwindigkeit innerhalb des Teilchens groß sein. Bei Polymerisationen in Gegenwart von Sauerstoff wird die Reaktion verzögert, jedoch lassen sich keine Schlüsse über den Einfluß der Reaktionsgeschwindigkeit auf M/P ziehen. Die Ergebnisse erlauben noch keine Diskussion einer Beziehung zwischen den Abweichungen von M/P und der Ausbeute bzw. der Seifenkonzentration.

Schäff (Frankfurt-M.)

Harkins, W. D.-Chicago, **Allgemeine Theorie über den Mechanismus der Emulsionspolymerisation. II. Teil.** (J. Polymer Sci. **5**, 217, 1950). (34 Seiten).

Verfasser gibt einen allgemeinen Überblick über die von ihm entwickelte Theorie der Emulsionspolymerisation und über Arbeiten, welche zur Stützung dieser Theorie beitragen. — Die Seife dient zunächst zum Stabilisieren der Emulsion des Monomeren. Oberhalb der kritischen Mizellkonzentration werden aus 40—100 Seifenmolekülen Mizellen gebildet, welche Monomerenmoleküle, die aus Monomerentröpfchen in das Wasser diffundieren, einfangen und lösen. In Gegenwart des Katalysators findet die Kettenstartreaktion in diesen Mizellen statt; das weitere Wachstum (Dauer ca. $^1/_{1000}$ Sek.) geht jedoch in Polymerisatteilchen vor sich, die ihrerseits Monomeres unter Bildung von Latexteilchen absorbieren (das polymere Radikal wächst viel schneller, als der in den Mizellen gelösten Monomerenmenge entspricht). Die Zahl der Latexteilchen steigt mit dem Umsatz, bis alle mizellare Seife verschwunden ist, weil diese in einer monomolekularen Schicht auf den Teilchen, welche in den Mizellen zu wachsen beginnen, steigt mit der Seifenkonzentration und mit der Aktivität des Katalysators (z. B. ergibt sich bei einer Seifenkonzentration von 5% — bezogen auf das Monomere — und von 2,8% — bezogen auf das Wasser — eine Zahl von ca. $1{,}5 \cdot 10^{15}$ Teilchen pro ccm wäßrige Phase). Demgegenüber ist beim üblichen GR-S-Ansatz die Zahl der Mizellen (aus laurinsaurem oder myristinsaurem Kalium) von der Größenordnung 10^{18} pro ccm Wasser. Am Anfang wird daher nur ein polymeres Teilchen in einer von ca. 700 Mizellen erzeugt. Die Hauptmenge der Seife dient zum Stabilisieren der kolloiden Teilchen. In den Monomerentröpfchen findet praktisch keine Polymerisation statt. Das Verhältnis des Monomeren zum Polymerisat in Latexteilchen (maximal 2,5—3) und andere Faktoren, wie besonders die Diffusion, die Mizellstruktur und der Lösungsvorgang in den Mizellen, werden besprochen. Es wurde z. B. gefunden: wenn die Styrolmenge in einer Mizelle etwa einem Molekulargewicht von 3200 entspricht und kein weiteres Styrol außer der geringen, in Wasser gelösten Menge vorhanden ist, entsteht ein Polymerisat mit einem mittleren Molekulargewicht von ca. 200000. Bei Röntgenstrahlenuntersuchungen wurde außer der schon bekannten I-Bande eine M-Bande entdeckt, welche den Durchmesser der Seifenmizellen wiedergibt. Die scheinbare Dichte der Mizellen ist sehr gering. Durch das Lösen von Kohlenwasserstoffen wird der Mizelldurchmesser vergrößert. Alkohole und Amine geben nicht diesen Effekt; vielmehr wird bei Kettenlängen von 5—7 C-Atomen der Durchmesser ca. 10 Å kleiner. Farbstoff- oder Fluoreszenz-Titrationen zeigen, daß Salze und Alkohole die kritische Mizellkonzentration von Seife stark reduzieren.

Die Ergebnisse an mizellaren Lösungen entsprechen nicht der Theorie von Debye und Hückel. Ferner erörtert der Verfasser die Fläche, welche die adsorbierten Seifenmoleküle bedecken, das Verschwinden der Seife bei steigender Polymerisatausbeute, die Geschwindigkeit der Polymerisation, die Polymerisation in Wasser oder nichtmizellaren Seifenlösungen, die Wirkung von Reglern (Merkaptanen) und die Redoxsysteme.

Schäff (Frankfurt-M.)

f) Besondere Eigenschaften

Davis, L. E., **Ionenaustausch und statistische Thermodynamik. I. Gleichgewicht in einfachen Austauschsystemen.** (J. Coll. Sci. **5**, 71, 1950). (9 S.).

Mit Hilfe der klassischen Thermodynamik wird die Bedingung für das Ionenaustauschgleichgewicht angegeben. In der einen Phase befindet sich eine Lösung einfacher Elektrolyte (mit mindestens 2 verschiedenen Kationenarten) und der Austauscher. Die andere Phase enthält die gleichen Komponenten mit Ausnahme des Austauschers. Die Grenzschicht ist für den Austauscher nicht durchlässig. Dieses Modell eines „Donnan-Gleichgewichtes" ermöglicht es, Ionenaustauschprozesse zu beschreiben. Bei der statistischen Behandlung des Ionenaustauschgleichgewichtes wird die Oberfläche des Austauschers als ein System gleichwertiger Plätze betrachtet, die je eine Ladung tragen und von je einer Ladung eines Ions besetzt sind. Die Annahme einer „vollständig regulären, lokalisierten einfachen Schicht", bei der die Wechselwirkungsenergie der Ionen von der Verteilung der Ionen auf die einzelnen Plätze nicht abhängt, erlaubt für gleichwertige Ionen eine Art Massenwirkungsgesetz aufzustellen. Hierbei wird eine modifizierte Methode nach Fowler und Guggenheim benutzt. Für den Austausch nicht gleichwertiger Ionen erhält man auf einem anderen Wege eine analoge Beziehung, in die z, die Zahl der nächsten Nachbarn, und die Wertigkeit eingehen. Für $z = 2$ ergibt sich als Spezialfall die Beziehung von Vanselow.

H. Lang (Mannheim)

Davis, L. E., **Ionenaustausch und statistische Thermodynamik. II. Gleichgewicht in irregulären Systemen.** (J. Coll. Sci. **5**, 107, 1950). (6½ S.).

Das in einer früheren Arbeit benutzte Modell besteht aus einer einfachen Schicht von Ionen, welche auf regelmäßig angeordnete Plätze verteilt sind. Jeder Platz trägt eine Ladung; die Schicht verhält sich ideal, obgleich eine Ionenwechselwirkung existiert. Ein einfaches (oder reguläres) Ionenaustauschsystem verhält sich wie dieses, der statistischen Behandlung zugängliche Modell. Kriterium dafür ist die Existenz einer „Gleichgewichtskonstanten" k. Ein irreguläres System liegt z. B. vor, wenn einzelne Plätze für mehrwertige Ionen nicht zugänglich sind oder wenn verschiedene reguläre Platzanordnungen nebeneinander existieren. Es wird die Abhängigkeit der Ionendissoziation auf die innere Verteilungsfunktion untersucht. Wenn letztere durch starke Bindekräfte sehr beeinflußt wird, wird sich das System irregulär verhalten. Wenn eine Elektrolytlösung mit 2 Austauschern im Gleichgewicht steht, hängt im allgemeinen Falle k von den Konzentrationen der Ionen und Austauscher ab.

H. Lang (Mannheim)

VIII. Faden- und Folienforschung

a) Allgemeines

Alexander, P., D. Carter und C. Earland-Leicester, **Die Reaktion zwischen Wolle und organischen Chloraminen. I. Bedingungen für die Aufhebung der Verfilzung von Wolle.** (J. Soc. Dyers Coll. **66**, 538, 1950). (6 S.).

Das Unschrumpfbarmachen von Wolle mittels gewisser Chloramine ist an die Gegenwart hoher Konzentrationen von Wasserstoff- und Chlorionen gebunden, bei deren Abwesenheit die Wolle zwar auch reagiert, jedoch unter starker Schädigung und ohne unschrumpfbar zu werden. Besonders geeignet ist Chlorsulfaminsäure bei hoher Kochsalzkonzentration.

Sippel (Freiburg i. Br.)

b) Faser- und Fadenzustand

Salquain, J., **Das Lanital und die neuen künstlichen Proteinfasern.** (Rev. Prod. Chim. **53**, 165, 1950) (6½ S.).

Für die Herstellung künstlicher Proteinfasern sind Kasein, Eiweißstoffe aus Mais, Erdnuß, Soja, Fischen, Hühnerei, Federn, Sehnen und Hautabfällen herangezogen worden. Bei einigen Eiweißen ist man noch nicht über das Versuchsstadium hinausgekommen. Entsprechend dem verschiedenartigen Aufbau der einzelnen Ausgangsmaterialien sind auch die Lösungs- und Fällungsbäder verschieden. Die Lösung bewirkt eine Denaturierung, die Fällung beim Spinnen eine Neuorientierung der Eiweißbausteine. Da alle Eiweißfasern mit Wasser stark quellen, ist eine Nachbehandlung erforderlich, um die Fasern hydrophober zu machen. Hierzu können Umsetzungen mit Formaldehyd, Essigsäureanhydrid, Fettsäurechloriden oder Behandlung mit Siliconen oder Metallsalzen dienen. Für die Faserherstellung sollten nur zur Ernährung ungeeignete Proteine angewandt werden.

O. Engel (Darmstadt-Eberstadt)

c) Folienzustand (Papier)

Smith, E. F. und A. P. Wangsgard-Bound Brook, N. J., **Die photoelastische Bestimmung von Spannungen.** (J. Polymer Sci. **5**, 169, 1950). (9 S.).

Eine Apparatur und die Methode zur photoelektrischen Bestimmung „eingefrorener" Spannungen in Polymerisaten werden beschrieben. Das Verfahren ist anwendbar, wenn die spannungsoptischen Koeffizienten so klein sind, daß der Phasenunterschied zwischen dem ordentlichen und außerordentlichen Strahl bei Folien handelsüblicher Dicke und bei den üblicherweise auftretenden Spannungen nicht größer als 180° wird. Das beschriebene Gerät ist besonders geeignet zur laufenden Betriebskontrolle bei der Herstellung spannungsfreier Hartfolien, z. B. aus Vinylite, und zwar auch bei Folien mit matter Oberfläche oder Pigmentierung, die wenig transparent sind.

Schäff (Frankfurt-M.)

d) Textilveredlung und Färberei

Meggy, A. B., **Einige neuerliche Entwicklungen in der Theorie des Färbens.** (J. Soc. Dyers Col. **66**, 510, 1950). (11¼ S.).

Beschreibung der neuerlichen Fortschritte in der thermodynamischen und kinetischen Deutung des Färbevorgangs: Benutzung der Aktivitätskoeffizienten, um die Abhängigkeit von der Kon-

zentration in der Lösung darzustellen, Erfassung der Abhängigkeit von der Konzentration in der festen (faserförmigen) Phase durch die Berechnungen von Rideal und Gilbert; es wird eine Tafel der Affinitätswerte zahlreicher Säuren gegen Wolle nach Steinhardt, Fuggit und Harris angegeben (wobei die Affinität des Wasserstoffions zu Wolle als die entscheidende Größe angesehen wird), sowie die Affinitäten von Farbstoffen und Farbanionen gegenüber Wolle und Zellulose, und es wird die Abhängigkeit dieser Größen von der Konstitution der Farbstoffe erläutert. Was die Kinetik des Färbevorgangs betrifft, so wird das Zustandekommen der linearen Beziehung zwischen Farbstoffaufnahme und Wurzel aus der Dauer erläutert sowie die graphische Ermittlung der Aktivierungsenergie. Schließlich wird auf noch ungelöste Probleme wie z. B. den kritischen Gehalt an sauren Farbstoffen für die Verstreckungsfähigkeit bei Nylon hingewiesen.

Sippel (Freiburg i. Br.)

IX. Biologie und Physiologie

a) Pflanzen- und Tierstoffe und -Strukturen

v. Euler, H.-Stockholm, **Antibiotische Stoffe in der schwarzen Johannisbeere.** (Kemiska Arbeten, Ny följd **13** II, Mai 1950) (2 Seiten).

Aus Versuchen über Keimungshemmung, besonders an Gerstensamen, geht hervor, daß in ribes nigrum (wenigstens) zwei bakteriostatisch wirksame Stoffe enthalten sind, ein in Alkohol löslicher und ein sehr schwer löslicher.

G. Haase (Frankfurt/Main)

Mitchison, J. M.-Cambridge (Engl.). **Doppelbrechung von Amoeba.** (Nature **166,** 313, 1950). (3 S.).

Die positiv zur Tangente doppelbrechende Plasmahaut wird nach Fixieren (10 Min.) in 4% Kaliumquecksilberjodid negativ (Deutung: negative Eigen-, positive Formdoppelbrechung). Durch Anfärben mit verd. Farbstoffen wird die Anisotropie verstärkt; unter dem Kompensator ergeben sich dabei unerwartete Färbungen infolge Anisotropie der Farbstoffmolekeln oder -aggregate, über deren Orientierung keine Folgerungen gezogen werden.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Mitchison, J. M.-Cambridge (Engl.), **Dicke und Struktur der Membran roter Blutzellen.** (Nature **166,** 347, 1950) (3 S.).

Die Doppelbrechung der Membran ist bei Glyzerinhämolyse negativ zur Tangente, wird aber in Salzlösung durch positive Formdoppelbrechung kompensiert. Zu den dem Verf. unbekannten vielen Verfahren der Dickenmessung (s. Kolloid-Z. **113,** 6, 1949) findet er ein neues (Messung der Retardation entlang einem den Membranrand schneidenden Radius), das unerwartet hohe Werte ergibt, die einen noch unbekannten leptonischen Bautyp annehmen lassen, der dann großenteils auch Proteine führende Membranen voraussetzt [der freilich noch erst besser zu beweisen wäre]. H. H. Pfeiffer (Bremen)

b) Medizin, Chemie (einschließlich Hygiene)

Allegretti, N. u. S. Buta-Zagreb, **Cystein- und Cystin-Wirkung auf die durch Thrombin ausgelöste Fibrinogengerinnung.** (Arhiv. kem. **21,** 189, 1949). (14 S., kroatisch mit deutscher Zusammenfassung).

Es wurden die Versuchsergebnisse über den Einfluß von Cystein und Cystin auf die Prothrombin- und Fibrinogengerinnungs-Zeit dargestellt. Es konnte gezeigt werden, daß das Cystein auf das Fibrinogen einwirkt und die Gerinnungszeit verkürzt. Außerdem wird das Cystein in der Anwesenheit von Fibrinogen und Sauerstoff zu Cystin oxydiert, und das entstandene Cystin, ebenso auf das Fibrinogen einwirkend, verlängert die Fibrinogengerinnungszeit. Gleichsinnige Resultate erhält man, wenn man statt Cystein Glutathion oder 2,3-Dithioglyzerol (BAL) verwendet. Fibrinogenlösungen entfärben Methylenblau in Thunberg-Röhrchen bei der Anwesenheit von Cystein (BAL oder Glutathion) und Sauerstoff, während Cystin keine Entfärbung ausübt. Die Versuchsergebnisse werden theoretisch besprochen.

E. Matijević (Zagreb)

Schürch, O., G. Viollier und H. Süllmann, **Elektrophoretische Untersuchung von Kniegelenkergüssen.** (Schweiz. Med. Wschr. **80,** 711, 1950).

Es werden elektrophoretische Paralleluntersuchungen des Serums und der Synovialflüssigkeit durchgeführt. In der Gelenkflüssigkeit fand sich im Elektrophoresebild bei arthritischen Prozessen Hyaluronsäure als eine der Albumingrenzschicht vorauseilende Komponente. Eine weitere näher bei Albumin wandernde Komponente ist ebenfalls nach Einwirkung von Hyaluronidase nicht mehr nachweisbar und steht daher wahrscheinlich der Hyaluronsäure nahe. Nach Behandlung mit Hodenextrakt verschwindet die Hyaluronsäure im Elektrophoresebild des Punktats. (Einwirkung von Hyaluronidase in vivo). Fibrinogen konnte in den unter Oxalatzusatz gewonnenen Punktaten elektrophoretisch nicht nachgewiesen werden. Das Verhältnis der Eiweißfraktionen ist bei posttraumatischen Ergüssen gleich dem A/G-Quotienten des Serums, im Durchschnitt 1,1; bei rezidivierenden posttraumatischen Ergüssen 1,23. Der α_2-Anteil der Synovia ist bei normalem Gesamteiweiß gegenüber dem Serum vermindert, die γ-Globuline sind relativ vermehrt. Ähnliches gilt für entzündliche Ergüsse und Arthritis deformans. Bei chronischer Polyarthritis fällt eine signifikante Verminderung der relativen Albuminmenge bei Vermehrung der γ-Globuline auf. Diese Veränderungen sind in der Synovia deutlicher ausgeprägt als im Serum. („modifizierender" Einfluß der Synovialmembran?).

R. Gößwald (Köln/Rh.)

Keiderling, W.-Freiburg, **Über die Kupferproteinverbindung im Blutplasma.** (Klin. Wschr. **28,** 460, 1950).

Cu ist ein körpereigener, lebenswichtiger Stoff. Die physiologische Plasmakonzentration von 10^{-6} g/cm³ wird vom Organismus konstant beigehalten, und es ist nur in der Schwangerschaft, bei Infektionen, Intoxikationen und malignen Neubildungen erheblich gesteigert. Das Cu (II) ist im Serum wahrscheinlich an Protein gebunden. Bei Blut-pH ist das Cu nicht in ionisierter Form nachweisbar. Die Dissoziation des Cu-Eiweiß-Komplexes beginnt bei Verschiebung des pH nach der sauren Seite. Elektrophoretisch wandert Cu mit Albumin, jedoch zeigt sich bei aethanolischer Fraktionierung, daß Cu an die Fraktion IV-^{7} gebunden ist. In vitro zugesetztes Cu wird nicht an Serumprotein gebunden (kolorimetrischer Nachweis mit Na-diaethyl-dithiokarbamat). Parente-

rale Cu-Injektionen von 10 cm³ einer 0,4 proz. Lösung von $CuSO_4$ steigern den Cu-Gehalt des Serums, der aber innerhalb von 3 h bis nahezu auf die Norm fällt. Die Prüfung auf ionisiertes Cu ergab mit Ausnahme eines unmittelbar auf die Injektion folgenden Testes negative Resultate. Die Proteinkomponente des Cu-Globulins im Serum scheint demnach mit Cu gesättigt zu sein. Der bei Tbc. erhöhte Cu-Spiegel sinkt bei TB 1-Gaben parallel mit der BSG. Thiosemikarbazon greift in noch ungeklärter Weise in den Regulationsmechanismus des Cu-Globulins ein.

R. Gößwald (Köln/Rh.)

X. Nahrungsmittel (einschließlich Gärungserzeugnisse)

Löw, I. u. S. Argoud-Labor. de l'I.R.H.O., **Chromatographie der Carotine des Palmöles.** (Oléagineux **5**, 629, 1950). (4½ S.).

Verfasserinnen gewannen aus Palmöl einerseits durch Vakuumdestillation andererseits durch Verseifung der Methylester Carotinkörper, die sie chromatographisch über einem Gemisch aus gleichen Teilen von Magnesiumoxyd und „Hyflo-Super-Cel" nach Strain (J. Biol. Chem. **105**, 523, 1934) in 4 Bestandteile auftrennten. Der Hauptanteil erwies sich als β-Carotin, während α-Carotin und γ-Carotin sowie Lycopin nur in geringer Menge vorhanden waren. β-Carotin liegt natürlich in der „trans"-Form vor, wird aber z. Teil bei der Extraktion durch Hitzeeinwirkung in die „cis"-Form verwandelt.

B. Roßmann (Wiesbaden)

XV. Metallforschung (einschließlich Sintermetalle)

Skaupy, Fr.-Berlin, **Der Einfluß der Plastizität der Metallteilchen auf den Sintervorgang bei Metallpulvern.** (Z. Metallkunde **41**, 301, 1950). (2½ S.).

Mit der Erhöhung der Temperatur ist eine Zunahme der Plastizität der Metallpulverteilchen verbunden. Die Vorstellungen über deren Einfluß auf den Sintervorgang werden erläutert und den Erfahrungen beim Sintern hochschmelzender Oxyde gegenübergestellt. F. Peters (Hagen)

Schwab, G. M., **Über kompakt-disperses Silber.** (J. Phys. Coll. Chem. **54**, 576, 1950). (4 S.).

Kompakt-disperse Substanzen sind nach Kohlschütter (Kolloid-Z. **77**, 229, 1936) Körper, die aus primären Partikeln bestehen, die nur an einzelnen Oberflächenpunkten fest zusammenhängen. Bei der Reduktion von Chlorsilberkristallen durch Zink und andere Metalle entsteht kompakt-disperses Silber, indem sich Lokalelemente bilden, in denen das Zink die Anode ist und die sich ausscheidenden Silberteilchen die Kathode sind. Die Ausscheidung beginnt an der Berührungsstelle von Zink und Chlorsilber und pflanzt sich über die Oberfläche und in das Innere des Kristalls fort, wobei dessen Form vollständig erhalten bleibt. Aus der katalytischen Wirkung des kompakt-dispersen Silbers ergibt sich eine aktive Oberfläche, die rund 100 mal größer ist als die äußere Oberfläche des Körpers. Unter der Annahme, daß die Primärteilchen Würfelgestalt haben, berechnet sich ein Porendurchmesser von $2 \cdot 10^{-4}$ cm. Annähernd die gleiche Größe ergibt sich aus der Durchlässigkeit für Wasser und aus einem Debye-Scherrer-Diagramm.

A. v. Antropoff (z. Zt. Ebstorf, Hann.)

Fahlenbrach, H.-Essen, **Metallkeramik. Verbundstoffe aus Metallen und keramischen Stoffen.** (Elektrotechn. Z. **71**, 295, 1950). (1½ S.).

Kurz besprochen werden Zusammensetzung und Eigenschaften von Verbundwerkstoffen, z. B. Kontaktwerkstoffen, Sinterhartmetallen und Magnetwerkstoffen, und von metallkeramischen Werkstoffen, d. h. Verbundstoffen aus Metallen und keramischem Material. Aus dem Gebiet der Elektrotechnik werden einige Anwendungsbeispiele gegeben. F. Peters (Hagen)

Grubitsch, H.-Helsingfors, **Korrosionsprobleme in der Pulvermetallurgie.** (Werkstoffe u. Korrosion **1**, 89, 1950). (4½ S.).

Die Korrosion von Metallen erfolgt durch Lokalelemente unterschiedlichen Charakters: durch chemische und durch „physikalische" (oder Löslichkeits-) Lokalelemente. Die Ausbildung von Löslichkeits-Lokalelementen ist in der Pulvermetallurgie durch Kaltverformung und durch eine Reihe von äußeren Faktoren möglich. In einem arbeitenden Lokalelement können sich, wie gezeigt wird, die Elektrodenpotentiale bei Strombelastung durch verschiedene Polarisationserscheinungen ändern. Metallpulverpreßlinge bieten der Korrosion infolge der großen Oberflächenentwicklung große Angriffsflächen. Die Korrosionsgeschwindigkeit läßt sich durch Verringerung der Oberfläche, durch Oberflächenschutzverfahren und durch elektrochemische Maßnahmen herabsetzen.

F. Peters (Hagen)

Krekeler, K.-Aachen, **Über die Metallurgie des Metallspritzens.** (Metalloberfläche A **4**, 151, 1950). (3 S.).

Die Güte gespritzter Metallschichten wird durch die Haftfestigkeit, den erreichbaren Biegewinkel, durch die Korrosionsbeständigkeit, die Porosität und vor allem auf Grund der Gefügeausbildung beurteilt. Hierzu lassen sich richtig hergestellte Schliffbilder heranziehen, die einen guten Einblick in die metallurgischen Verhältnisse gestatten, wie an Hand einiger Abbildungen gezeigt wird. Die Haftung auf dem Untergrund, der Einfluß von Sauerstoff- und Azetylenüberschuß, von zu hohem Drahtvorschub u. a. lassen sich so gut beurteilen.

F. Peters (Hagen)

Reininger, H., **Metallspritzpistolen. Konstruktions- und Weiterentwicklungsmerkmale.** (Der Maschinenmarkt **56**, 41, 1950). (6 S.).

Reich bebilderte, zusammenfassende Darstellung der Neuentwicklungen von Drahtspritzpistolen, Pulverspritzpistolen und Elektrospritzpistolen. 37 Literaturhinweise. F. Peters (Hagen)

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate Prof. Dr. Lothar Hock, Marburg/Lahn
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Str. 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35 — Lizenz Nr. US-W-2040
Satz und Druck bei W Carl Winter, Darmstadt

Praktikum der Kolloidchemie als Einführung in die Arbeitsmethoden

Von **Dozent Dr. Heinrich Thiele** (Kiel)

XII, 227 Seiten mit 112 Abb., 1950 – Preis brosch. DM 16,—, geb. DM 18,—

Hauptabschnitte des Buches: Darstellung — Dialyse — Ultrafiltration — Flockung — Sensibilisierung und Schutzwirkung — Peptisation — Auflösung — Emulsionen — Aerosole — Adsorption — Chromatographische Adsorption — Ionenaustausch — Färben und Gerben — Reaktionen an Grenzflächen — Optische Eigenschaften, Ultramikroskopie — Optische Anisotropie — Elektrisches Verhalten — Oberflächenspannung — Oberflächenfilme — Schäume — Flotation — Viskosität — Taktosole, Thixotropie, Rheopexie, Spinnbarkeit, Klebwirkung, Plastizität und Dilatanz — Quellung — Ionotropie — Gele und Gallerten — Reaktionen in Gallerten Koazervation und Synaerese — Trennung von Dispersoiden — Kolloidanalyse — Leitfähigkeitstitration und Elektrotitration — Mizellarstruktur — Anhang, Namens- und Sachregister

In diesem Buch ist eine Fülle von neuen erprobten kolloidchemischen Versuchen dargeboten, so daß dem Studierenden nicht eindrucksvoller gezeigt werden kann, wie umfassend, vielfältig und entwicklungsfähig die Kolloidchemie, dieses angewandte Sondergebiet der physikalischen Chemie, ist. — Äußerst wertvoll sind die zahlreichen Literaturangaben sowie die Würdigung alter Erfahrungen und Erkenntnisse neben den neuen. Nicht nur den Studierenden, auch dem Meister im Fach, dem angewandten Chemiker und Physiker, dem Pharmakologen, Biologen und Mediziner, dem Wasserfachmann und Keramiker wird das Buch zahlreiche Anregungen geben können, so viel ist darin mit Fleiß und ordnendem, kritischem Sinn zusammengetragen worden.

Pharmazeutische Zentralhalle

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Die Glaselektrode und ihre Anwendungen

Von **Dr. Ludwig Kratz** (Landshut)

XII, 377 Seiten mit 77 Abb. und 20 Tabellen (1950) — Preis brosch. DM 41,50 geb. DM 44,—
(Wissenschaftliche Forschungsberichte Band 59)

Hauptkapitel des Buches: Einführung — Grundlagen und Methoden der pH-Messung mit der Glaselektrode — Anwendungen der Glaselektrode zur pH-Bestimmung, pH-Titration und als Bezugselektrode bei pH-Untersuchungen

I have found this a fascinating book, full of much new information on the glass electrode, full of interesting comments regarding glass electrode papers in „der Amerikanischen Literatur" and regarding techniques followed „in angelsächsischen Ländern", full of details of German methods and attitudes and complete with an extensive and exhaustive bibliography. Kratz's book is a "must" for those glas electrode workers who wish to know the latest and best details of glass electrode methods and applications.

Journal of the American Oil Chemist's Society

Das ausgezeichnete Buch aus der Feder eines in den Jenaer Glaswerken an der Entwicklung der Glaselektrode maßgeblich beteiligten Fachmannes ist eine vorzügliche Einführung in alle Frayen und Anwendungsgebiete, die mit der Glaselektrode zusammenhängen.

Physikalische Blätter

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Kunstseide und Stapelfaser

Von Dr. **Arthur Zart** (Wuppertal)

(Technische Fortschrittsberichte Band 51)

VIII, 177 Seiten mit 35 Abbildungen, 1950

Brosch.: DM 17,50 Ganzl.: DM 19,50

Dr. A. Zart berichtet in diesem Buch über die Fortschritte, welche auf dem Gebiet der Kunstseide und Stapelfaser im Verlauf der letzten 15 Jahre gemacht wurden. Seine reichen, jahrelangen Erfahrungen ermöglichten ihm, dem Leserkreis einen klaren, erschöpfenden Überblick über die schnelle Entwicklung und Rohstoffverwertung sowie der Faserherstellung und -verwertung mit ihren großen Erfolgen zu vermitteln. Für jeden Fachmann, der sich mit den Fragen der Kunstseiden- und Zellwollherstellung befaßt, bietet das Werk wertvolles Informationsmaterial.

Melliand Textilberichte

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Soeben erscheint:

Die organischen Fluorverbindungen in ihrer Bedeutung für die Technik

Von Dr. **Günther Schiemann**

Direktor des Instituts für Technische Chemie der Universität Istambul
a. o. Prof. an der T. H. Hannover

(Technische Fortschrittsberichte Band 52)

VIII, 221 Seiten mit 8 Abbildungen, 1951, Brosch.: ca. DM 25,—

Der Verfasser, der jahrelang auf dem Gebiet der organischen Fluorverbindungen gearbeitet hat, gibt in diesem Buch einen Überblick über den heutigen Stand der Chemie und besonders der industriellen Chemie der organischen Fluorverbindungen, die unter den Halogenverbindungen in vielerlei Hinsicht eine Sonderstellung einnehmen. Die Kapitel über Herstellung und Verwendung der organischen Fluorverbindungen, deren Darstellung an erschwerende und ungewöhnliche präparative und apparative Hilfsmittel gebunden ist, sowie ein umfangreiches Patent- und Literaturverzeichnis machen das Buch für den Praktiker und Forscher auf diesem Gebiet gleich wertvoll.

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT